



ĐẶNG KIM CHI

HOÁ HỌC MÔI TRƯỜNG



EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

ĐẶNG KIM CHI

HOÁ HỌC MÔI TRƯỜNG

DVL144



T: 57.04
CHUYÊN LẬP
ĐIỂM K
KÝ HỌ:
SỐ:

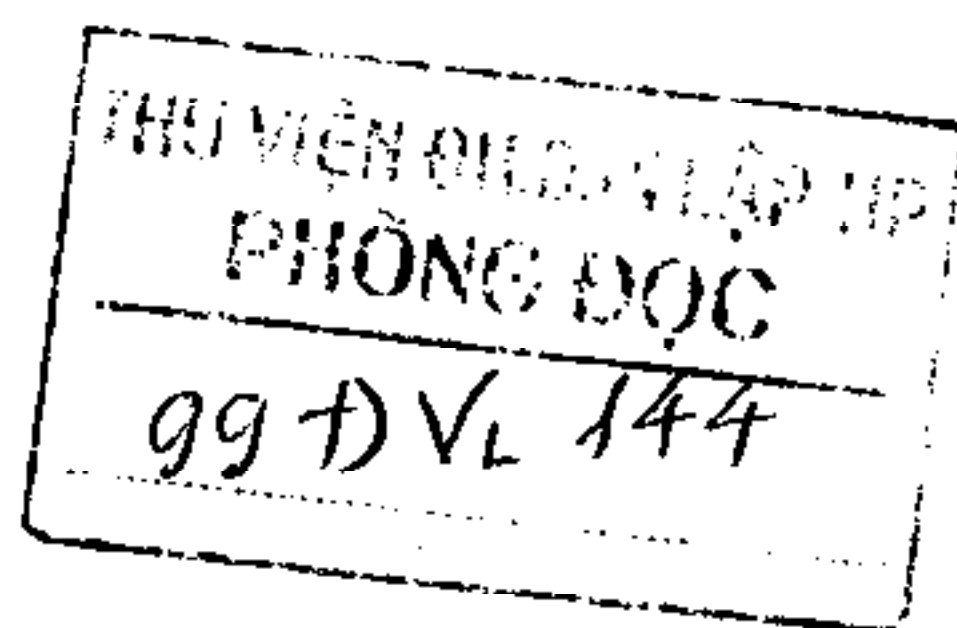
Pgs. Pts. ĐẶNG KIM CHI

HÓA HỌC MÔI TRƯỜNG

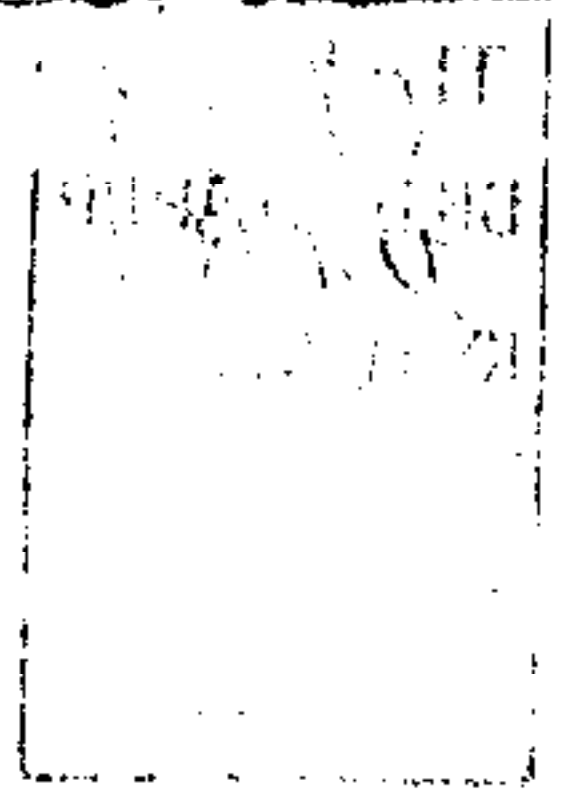
(TẬP MỘT)

(In lần thứ hai, có sửa chữa, bổ sung)

EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI - 1999



... 1999

... DỘI AỒH

...

...

Chịu trách nhiệm xuất bản : PGS, PTS **TÔ ĐĂNG HẢI**
Biên tập : **NGUYỄN NGỌC, PHẠM NIÊN**
Sửa bản in : **PHẠM VĂN NIÊN**
Chế bản : **VĂN CẦM**
Vẽ bìa : **HƯƠNG LAN**



57.04

Mã số : ----- 41-57-99

KHKT.99

In 1000 cuốn khổ 16x24 cm tại công ty In Hàng không

Giấy phép xuất bản số: 41-57-16/6/1999

In xong và nộp lưu chiểu tháng 10/1999.

EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí

LỜI NÓI ĐẦU CHO LẦN XUẤT BẢN THỨ HAI

Sau một thời gian ngắn khi cuốn "Hóa học Môi trường" được xuất bản, lần thứ nhất đến tay bạn đọc, chúng tôi đã nhận được nhiều ý kiến, đồng viên khuyến khích và bổ sung những thiếu sót của nhiều đồng nghiệp, bạn bè, các cựu sinh viên và đông đảo bạn đọc. Tác giả xin chân thành cảm ơn những ý kiến quý báu đó.

Xuất phát từ nhu cầu thực tế và để đáp ứng được mong muốn của bạn đọc, trong lần tái bản cuốn "Hóa học môi trường" này, ngoài việc sửa chữa, chỉnh lý những sơ suất của lần in đầu, chúng tôi có bổ sung thêm một số phần thật cần thiết như vòng tuần hoàn của các kim loại, hóa học của đất và phụ lục giới thiệu một số tiêu chuẩn Môi trường của Việt Nam.

Vì "Hóa học môi trường" là một môn khoa học nghiên cứu về hóa học trong mối quan hệ với môi trường nên có rất nhiều vấn đề liên quan tới nhiều lĩnh vực khác nhau mà trong nội dung của một cuốn sách khó có thể đi sâu và đề cập mọi chi tiết được. Do vậy, đôi chỗ trong cuốn sách chỉ đề cập tới những vấn đề cơ bản nhất của hóa học, môi trường mà không lý giải chi tiết, rất mong bạn đọc thông cảm với "tính chất mở" của đề tài mà châm chú cho những phần viết còn sơ lược.

Tháng 6 năm 1999

Pgs. Pts. Đặng Kim Chi

Viện môi trường

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

LỜI NÓI ĐẦU LẦN XUẤT BẢN THỨ NHẤT

Những năm gần đây, vấn đề bảo vệ môi trường được nhiều quốc gia trên thế giới đặc biệt quan tâm trong xu thế tiến tới quá trình phát triển bền vững. Nhiều lĩnh vực liên quan tới môi trường đã được nghiên cứu trong đó có hoá học môi trường.

Hóa học môi trường là một môn khoa học nghiên cứu những vấn đề cơ bản của hóa học trong mối quan hệ giữa thiên nhiên và xã hội con người. Những hoạt động của con người trong các thập kỷ vừa qua đã làm thay đổi nhiều chu kỳ hóa sinh vật chất và làm nảy sinh hàng loạt vấn đề về sinh thái, trong đó nhiều vấn đề quan trọng có thể được giải quyết thông qua việc vận dụng những qui luật cơ bản của hóa học. Khác với các quá trình hóa học diễn ra trong phòng thí nghiệm hoặc trong kỹ thuật; các quá trình hóa học trong phạm vi toàn cầu trong môi trường của chúng ta phần lớn rất phức tạp. Đó là những phản ứng hoá học diễn ra trong một hệ thống mở mà phần lớn các chất tham gia phản ứng có một sự kết hợp gắn bó với các quá trình vật lý và sinh học.

Các kết quả nghiên cứu đã chứng tỏ rằng hóa học và sinh thái luôn có những mối liên quan chặt chẽ và không hề tạo nên sự mâu thuẫn, cho nên các kiến thức về hóa học môi trường sẽ giúp cho chúng ta giải quyết nhiều vấn đề sinh thái.

Cuốn sách "Hóa học môi trường" sẽ đề cập chủ yếu tới các quá trình hoá học quan trọng xảy ra trong môi trường tự nhiên trên cơ sở nhiệt động, động học và cơ chế phản ứng của chúng, đồng thời cũng đề cập tới một số hiện tượng xảy ra có tính chất hóa học do tác động của con người lên hệ thống sinh thái tự nhiên.

Nội dung cuốn sách được biên soạn theo đề cương môn học "Hoá học môi trường" của Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, trong khuôn khổ của "Tủ sách Công nghệ xanh" nhằm mục đích trang bị cho sinh viên những kiến thức cơ sở về mối quan hệ giữa Hóa học và Môi trường để có thể vận dụng giải quyết các vấn đề về môi trường có liên quan tới hóa học. Đồng thời đây là tài liệu tham khảo cho các kỹ sư theo học chương trình đào tạo thạc sĩ công nghệ môi trường và cho cả các bạn đọc có quan tâm tới lĩnh vực này.

Do biên soạn lần đầu, cuốn sách không tránh khỏi thiếu sót. Chúng tôi mong nhận được những ý kiến đóng góp của bạn đọc và đồng nghiệp để hoàn chỉnh cho lần tái bản sau.

Xin chân thành cảm ơn PGS Nguyễn Hoa Toàn đã góp nhiều ý kiến quý báu và giúp đỡ hoàn thành cuốn sách này.

Xin cảm ơn Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật cùng tất cả các cộng tác viên đã nhiệt tình động viên, giúp đỡ trong quá trình biên soạn và xuất bản cuốn sách.

Tác giả

MỤC LỤC

Lời nói đầu cho lần thứ hai	3
Lời nói đầu lần thứ nhất	4

Chương I. MỘT SỐ VẤN ĐỀ CHUNG

I.1. Mục đích ý nghĩa	9
I.2. Một số khái niệm và định nghĩa	10
I.2.1. Hệ sinh thái	10
I.2.2. Môi trường	11
I.3. Cơ sở của hóa học môi trường	12
I.3.1. Các thành phần môi trường của Trái đất	
I.3.2. Vòng tuần hoàn vật chất toàn cầu	15
I.3.3. Cân bằng năng lượng của Trái đất	17
I.4. Sự tiến triển của Môi trường	19
I.4.1. Sự xuất hiện của các nguyên tố và phát triển hóa địa	19
I.4.2. Sự hình thành sơ bộ các nguyên tố trong sự phát triển hóa địa	19
I.4.3. Quá trình làm giàu các nguyên tố trong quặng	23
I.4.4. Sự tiến triển của hóa học - sinh học	25
I.4.5. Sự tiến triển của khí quyển [10].	30
I.5. Quá trình tiến triển của sự sống trên Trái đất.	

Chương II. HÓA HỌC CỦA KHÍ QUYỂN

II.1. Cấu trúc và thành phần của khí quyển	35
II.1.1. Tầng đối lưu (troposphere)	36
II.1.2. Tầng bình lưu (stratosphere)	36
II.1.3. Tầng trung gian (mesosphere)	37
II.1.4. Tầng nhiệt (thermosphere)	37
II.1.5. Tầng điện ly hay tầng ngoài (exosphere)	37
II.2. Thành phần của khí quyển	37
II.3. Phản ứng quang hóa trong khí quyển	42
II.4. Phản ứng hóa học trong khí quyển	49
II.5. Ôxy và các hợp chất của ôxy trong khí quyển	51
II.5.1. Ôxy	51
II.5.2. Ôzôn	52

II.5.3. Nước	54
II.6. Các hợp chất của nitơ trong khí quyển	56
II.7. Những hạt, ion và gốc hợp chất hóa học trong khí quyển	59
II.7.1. Quá trình hóa học đối với việc hình thành các hạt vô cơ	60
II.7.2. Quá trình hóa học đối với việc hình thành các hạt hữu cơ	61
II.7.3. Ion và gốc hóa học	62
II.8. Các hợp chất cacbon trong khí quyển	63
II.8.1. Phản ứng của alkan với gốc OH ở tầng đối lưu	64
II.8.2. Phản ứng của các hợp chất hydrocacbua không no và các hợp chất thơm với OH.	66
II.8.3. Phản ứng axetylen và gốc OH	67
II.8.4. Phản ứng với các cacbua hydro thơm mạch vòng	67
II.9. Các chất ô nhiễm khí quyển do hoạt động của con người	67
II.9.1. Bụi và sol khí	68
II.9.2. Các chất ô nhiễm dạng khí	70
II.9.2.1. Khí sunfuro (SO_2) và các hợp chất lưu huỳnh	72
II.9.2.2. Các ôxyt cacbon	75
II.9.2.3. Các hợp chất nitơ	76
II.9.2.4. Các hợp chất chứa halôgen	77
II.9.2.5. Các hợp chất hữu cơ	77
II.9.2.6. Ôzôn và các khói quang hóa (photochemical smoke)	79
II.10. Một số ảnh hưởng toàn cầu của ô nhiễm khí quyển	83
II.10.1. Mưa axit	83
II.10.2. Hiệu ứng nhà kính (Greenhouse effect)	85
II.10.3. Tầng ôzôn và lỗ thủng tầng ôzôn.	89
II.10.4. Tiêu chuẩn chất lượng môi trường không khí	91
Chương III. HÓA HỌC CỦA ĐỊA QUYỂN	
III.1. Cấu tạo của địa quyển	93
III.2. Hóa học của đá và khoáng	95
III.3. Hóa học của quá trình phong hóa	96
III.3.1. Quá trình hòa tan và kết tinh	97
III.3.2. Quá trình cacbonat hóa	98
III.3.3. Quá trình thủy phân	98
III.3.4. Quá trình phong hóa ôxy hóa khử	101
III.4. Hóa học của đất	103

III.4.1. Các thành phần vô cơ của đất	103
III.4.2. Nước và khí trong đất	105
III.4.3. Các thành phần hữu cơ của đất	105
III.4.4. Tính chất của đất	108
III.4.5. Những chất dinh dưỡng vi mô và vĩ mô	110
II.5. Các chất thải và sự ô nhiễm đất	112

Chương IV. HÓA HỌC CỦA THỦY QUYỂN

IV.1. Nước và vòng tuần hoàn của nước	119
IV.1.1. Hóa học của nước	119
IV.1.2. Vòng tuần hoàn của nước trong môi trường	120
IV.1.3. Nước biển	122
IV.1.4. Nước tự nhiên	129
IV.1.4.1. Thành phần nước tự nhiên	129
IV.1.4.2. Sự phân lớp của nước bề mặt	129
IV.1.4.3. Phức chất trong nước	130
IV.1.4.4. Các chất khí trong nước	130
IV.1.5. Vi khuẩn - các phản ứng xúc tác vi sinh trong nước [9]	136
IV.1.5.1. Khái niệm	136
IV.1.5.2. Các phản ứng oxy hóa khử mà vi khuẩn làm trung gian	137
IV.1.5.3. Phản ứng chuyển hóa của nitơ do vi khuẩn	137
IV.1.5.4. Phản ứng của sắt và mangan do vi khuẩn	138
IV.1.6. Quan hệ giữa thủy quyển với khí quyển và địa quyển	138
IV.2. Ô nhiễm nước	140
IV.2.1. Khái niệm	140
IV.2.2. Các chất gây ô nhiễm nước	142
IV.2.2.1. Nước thải	142
IV.2.2.2. Các chất hữu cơ tổng hợp	143
IV.2.3. Các chất gây ô nhiễm nước dạng vô cơ	165
IV.2.4. Hạt nhân phóng xạ trong môi trường thủy quyển	170
IV.2.5. Các thông số cơ bản đánh giá chất lượng nước	175
IV.2.5.1. Độ pH	175
IV.2.5.2. Độ axit hoặc độ kiềm	175
IV.2.5.3. Màu sắc	176
IV.2.5.4. Độ đục	177
IV.2.5.5. Hàm lượng chất rắn	177
IV.2.5.6. Độ cứng của nước	178

IV.2.5.7. Hàm lượng sắt và mangan trong nước	179
IV.2.5.8. Hàm lượng oxy hòa tan trong nước (DO)	179
IV.2.5.9. Nhu cầu oxy hóa sinh hóa (BOD)	180
IV.2.5.10. Nhu cầu oxy hóa hóa học (COD)	182
IV.2.5.11. Hàm lượng photpho	182
IV.2.5.12. Hàm lượng sunfat	182
IV.2.5.13. Hàm lượng nitơ trong nước	182
IV.2.5.14. Hàm lượng kim loại nặng (Pb, Cu, Ni, Cd, Hg, Sn, Cr)	183
IV.2.5.15. Hàm lượng chất dầu mỡ	183
IV.2.5.16. Các chỉ tiêu vi sinh	183
 Chương V. CÁC VÒNG TUẦN HOÀN TRONG TỰ NHIÊN	
V.1. Vòng tuần hoàn cacbon	188
V.1.1. Nguồn cacbon trong môi trường	188
V.1.2. Hóa học của vòng tuần hoàn cacbon	190
V.1.3. Con người và vòng tuần hoàn cacbon	192
V.2. Vòng tuần hoàn của nitơ	193
V.2.1. Các nguồn nitơ trong môi trường	194
V.2.2. Hóa học của vòng tuần hoàn nitơ	197
V.2.3. Kiểm soát nhân tạo đối với vòng tuần hoàn nitơ	202
V.3. Vòng tuần hoàn của oxy	204
V.3.1. Nguồn oxy trong môi trường	204
V.3.2. Vòng tuần hoàn của oxy	205
V.4. Vòng tuần hoàn của photpho	207
V.4.1. Nguồn photpho trong tự nhiên	208
V.4.2. Hóa học của vòng tuần hoàn photpho	210
V.5. Vòng tuần hoàn của lưu huỳnh	214
V.5.1. Nguồn lưu huỳnh trong môi trường	214
V.5.2. Vòng tuần hoàn của lưu huỳnh	215
V.5.3. Hóa học của vòng tuần hoàn lưu huỳnh	216
V.5.4. Vòng tuần hoàn sinh học của lưu huỳnh	220
V.6. Vòng tuần hoàn của các kim loại nặng	222
V.6.1. Đại cương về các kim loại nặng và ảnh hưởng của chúng đến môi trường	222
V.6.2. Vòng tuần hoàn của một số kim loại nặng	227
Tài liệu tham khảo	260

Một số vấn đề chung

1.1. MỤC ĐÍCH VÀ Ý NGHĨA

Hóa học môi trường là một môn khoa học tổng hợp về các hiện tượng hóa học trong môi trường - nghĩa là nó tập trung nghiên cứu về nguồn gốc các phản ứng, các quá trình vận chuyển, các ảnh hưởng tác động của các hình thái hóa học cơ bản trong môi trường nước, khí, đất cùng với ảnh hưởng các hoạt động của con người lên những môi trường kể trên.

Hóa học môi trường cung cấp những kiến thức cơ bản về các tương tác, ảnh hưởng của các hình thái hóa học đối với môi trường, giúp hiểu rõ bản chất các hiện tượng hóa học xảy ra xung quanh chúng ta và đưa ra những giải pháp tích cực nhằm ngăn chặn những tác động có hại tới môi trường.

Hóa học môi trường mô tả các quá trình hóa học cơ bản có sự liên hệ chặt chẽ với các lĩnh vực khoa học khác như hóa sinh, hóa địa, hóa học nước, hóa học phân tích, hóa học hữu cơ và vô cơ..., cũng như với các ngành khoa học kỹ thuật khác như sinh học, địa chất học, y học, khoa học nông nghiệp... Hóa học môi trường đề cập tới môi trường như là một không gian phản ứng mà thành phần và tính chất trong đó có thể thay đổi qua các quá trình hóa học.

Nội dung của môn học được chia thành ba phần chính:

Hóa học môi trường;

Độc hóa học môi trường và

Các phương pháp phân tích môi trường.

Hóa học môi trường có nhiệm vụ nghiên cứu, mô tả và mô hình hóa các quá trình hóa học trong môi trường, cũng như nghiên cứu động học, nhiệt động học, các cơ chế phản ứng và mối quan hệ của chúng với các thành phần môi trường. Các nội dung này sẽ được trình bày trong tập I của giáo trình.

Độc hóa học môi trường nghiên cứu các ảnh hưởng về mặt sinh học của các chất hóa học trong môi trường. Các tác động qua lại gây ảnh hưởng tới hệ thống sinh học, các cơ chế phản ứng phân hủy, biến đổi, tích tụ và phân

tán, đồng thời đánh giá tác hại của một số chất tiêu biểu đối với môi trường sinh học.

Phân tích môi trường mô tả phương pháp phân tích các hợp chất và các nguyên tố hóa học trong tự nhiên, chủ yếu là những chất gây ô nhiễm môi trường.

Tập II của giáo trình sẽ đề cập đến nội dung của hai phần này.

Hóa học môi trường đã được chú ý nghiên cứu từ những năm 60 của thế kỷ XX, khi con người bắt đầu quan tâm tới vấn đề môi trường bị ô nhiễm. Kể từ đó tới nay, môn khoa học này không ngừng phát triển, đi sâu, mở rộng và đã trở thành một ngành học không thể thiếu được đối với những người làm công tác bảo vệ môi trường.

1.2. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH NGHĨA

1.2.1. Hệ sinh thái

Sinh thái là mối quan hệ tương hỗ giữa một quần thể sinh vật với các yếu tố môi trường. *Hệ sinh thái* là tập hợp của các quần thể sinh vật và môi trường sống của chúng. Hệ sinh thái có thể được chia thành các thành phần sau:

a. Thành phần vô sinh bao gồm các chất vô cơ tham gia vào vòng tuần hoàn vật chất (CO_2 , H_2O , O_2 , C, N...), các chất hữu cơ riêng biệt (protein, glucit, lipit, mùn...) và các yếu tố vật lý như nhiệt độ, ánh sáng, độ ẩm...

b. Thành phần hữu sinh bao gồm các sinh vật sống như thực vật có khả năng tạo chất dinh dưỡng từ các chất vô cơ đơn giản, các sinh vật bé nhỏ như vi khuẩn, nấm phân giải các chất hữu cơ để sinh sống và giải phóng ra các chất vô cơ, hoặc các loài sinh vật ăn sinh vật (động vật và người).

Sinh thái học là khoa học nghiên cứu mối quan hệ giữa các thành phần sinh thái với môi trường tồn tại của chúng.

Cân bằng sinh thái là trạng thái trong đó các thành phần sinh thái ở điều kiện cân bằng tương đối và cấu trúc toàn bộ hệ không bị thay đổi. Dưới tác động của các yếu tố làm thay đổi chất lượng môi trường, trạng thái ổn định này có thể bị thay đổi. Trạng thái cân bằng này là trạng thái cân bằng động mà các hệ sinh thái tự nhiên có khả năng tự điều chỉnh để phục hồi trở lại trạng thái ban đầu khi bị ảnh hưởng của một yếu tố nào đó (yếu tố vô sinh, yếu tố sinh vật, và yếu tố nhân tạo).

Trong tự nhiên có thể tồn tại nhiều hệ sinh thái, như hệ sinh thái trên cạn (đất, rừng, sa mạc...) hoặc hệ sinh thái trong nước (biển, nước lợ, nước ngọt...)

1.2.2. Môi trường

Môi trường là tập hợp tất cả các thành phần của thế giới vật chất bao quanh, có khả năng tác động đến sự tồn tại và phát triển của mỗi sinh vật.

Trong "Luật bảo vệ môi trường" của Việt Nam, chương 1, điều 1 xác định: "Môi trường bao gồm các yếu tố tự nhiên và yếu tố vật chất nhân tạo có quan hệ mật thiết với nhau, bao quanh con người, có ảnh hưởng tới đời sống, sản xuất, sự tồn tại, phát triển của con người và thiên nhiên".

Môi trường thiên nhiên bao gồm các yếu tố tự nhiên như vật lý, hóa học, sinh học và tồn tại khách quan ngoài ý muốn của sinh vật (con người).

Sinh vật và môi trường xung quanh luôn có quan hệ tương hỗ với nhau về vật chất và năng lượng, thông qua các thành phần môi trường như khí quyển, thủy quyển, địa quyển và sinh quyển cùng các hoạt động của hệ Mặt trời.

Các thành phần của môi trường trong tự nhiên không tồn tại ở trạng thái tĩnh mà luôn có sự vận động, chuyển hóa hướng tới trạng thái cân bằng để bảo đảm sự sống trên Trái đất phát triển ổn định.

Ô nhiễm môi trường là những tác động làm thay đổi các thành phần môi trường, tạo nên sự mất cân bằng trạng thái môi trường, gây ảnh hưởng xấu tới sinh vật và môi trường tự nhiên. Có thể hiểu một cách cụ thể hơn: Ô nhiễm môi trường là những tác động làm thay đổi môi trường tự nhiên thông qua sự thay đổi các thành phần vật lý, hóa học, các nguồn năng lượng, mức độ bức xạ, độ phổ biến của sinh vật... Những thay đổi này ảnh hưởng trực tiếp đến con người qua con đường thức ăn, nước uống và không khí, hoặc ảnh hưởng gián tiếp tới con người do thay đổi các điều kiện vật lý, hóa học và suy thoái môi trường tự nhiên.

Chất gây ô nhiễm là những chất không có trong tự nhiên hoặc vốn có trong tự nhiên nhưng nay có hàm lượng lớn hơn và gây tác động có hại cho môi trường tự nhiên, cho con người cũng như sinh vật sống. Chất ô nhiễm có thể là do các hiện tượng tự nhiên sinh ra gây ô nhiễm trong một phạm vi nào đó của môi trường (ví dụ núi lửa, cháy rừng, bão lụt...) hoặc do các hoạt động của con người gây nên (ví dụ như các hoạt động sản xuất công nghiệp,

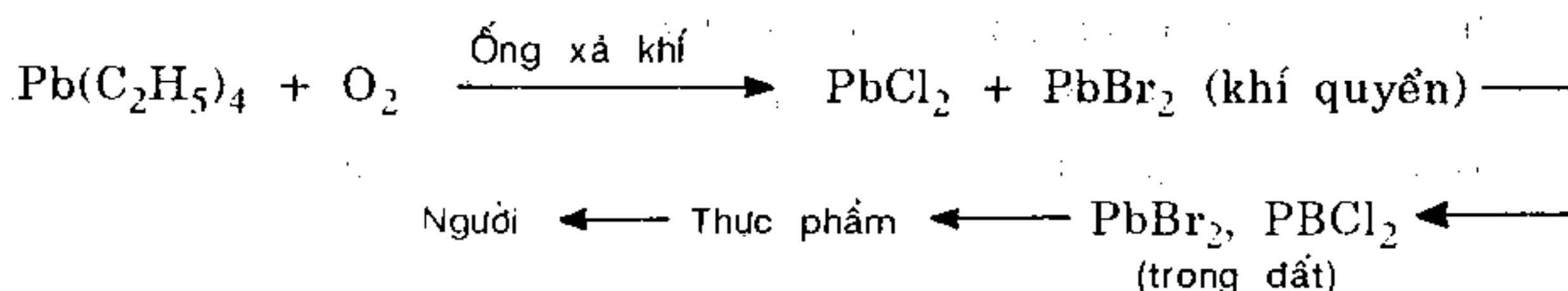
giao thông vận tải, sinh hoạt đô thị v.v...).

Có thể phân loại chất ô nhiễm theo phương thức mà nó xuất hiện trong môi trường. Đó là:

Chất ô nhiễm sơ cấp là những chất ô nhiễm xâm nhập vào môi trường trực tiếp từ nguồn sinh ra nó. Ví dụ SO_2 sinh ra do quá trình đốt nhiên liệu có chứa tạp chất lưu huỳnh.

Chất ô nhiễm thứ cấp là những chất ô nhiễm tạo thành từ những chất ô nhiễm sơ cấp trong điều kiện tự nhiên của môi trường. Ví dụ SO_3 , H_2SO_4 tạo ra từ SO_2 , O_2 và hơi nước trong khí quyển.

Lưu trình của chất gây ô nhiễm là quá trình trong đó chất ô nhiễm đi từ nguồn sinh chất ô nhiễm đến các bộ phận của môi trường. Ví dụ như lưu trình của chì (Pb) trong xăng đi vào cơ thể người gây độc hại như sau:



Hình thái hóa học là các dạng khác nhau của các chất hóa học (vô cơ, hữu cơ, kim loại) có trong môi trường. Việc phân loại hình thái hóa học của chất ô nhiễm là rất quan trọng vì có thể đối với cùng một nguyên tố, hình thái này độc hơn hình thái khác, hình thái này bền trong môi trường hơn hình thái kia. Ví dụ trong các hình thái hóa học của thủy ngân thì CH_3Hg và $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ là những hình thái độc hại nhất.

Nồng độ chất ô nhiễm là lượng chất ô nhiễm có trong một đơn vị đo lường của môi trường. Thông thường người ta biểu thị nồng độ chất ô nhiễm theo khối lượng chất ô nhiễm (gam, miligam, microgam) trên một đơn vị thể tích (mét khối, lít, mililit) hay trên một đơn vị khối lượng (gam, kilôgam, tấn). Ngoài ra, cũng có thể biểu thị nồng độ chất ô nhiễm theo tỷ lệ phần thể tích như phần triệu ppm (parts per million) hay phần tỷ thể tích ppb (parts per billion) ở điều kiện tiêu chuẩn là 0°C và 1 at.

1.3. CƠ SỞ CỦA HÓA HỌC MÔI TRƯỜNG

1.3.1. Các thành phần môi trường của Trái đất

Trái đất của chúng ta là một trong chín hành tinh của hệ Mặt trời. Trái

đất quay quanh Mặt trời với khoảng cách trung bình là $149,6 \cdot 10^6$ km. Trái đất có thể được coi là một hệ thống kín về mặt hóa học, nó tiếp thu năng lượng từ Mặt trời đưa đến nhưng trong phạm vi so sánh với khối lượng chung của nó là $5,98 \cdot 10^{24}$ kg thì không hề có sự trao đổi vật chất với các vùng xung quanh. Với bán kính $r_c = 6370$ km và tỷ trọng $\rho_c = 5520 \text{ kg/m}^3$, Trái đất cũng như các hành tinh khác trong hệ Mặt trời như sao Hỏa, sao Thổ, sao Kim... là một trong những hành tinh tương đối nhỏ trong Thái dương hệ. Khi nghiên cứu người ta chia Trái đất thành các phần sau:

a. Khí quyển

Khí quyển là lớp khí bao phủ xung quanh bề mặt Trái đất, có khối lượng $5,2 \cdot 10^{18}$ kg, nhỏ hơn 0,0001% trọng lượng Trái đất. Khí quyển có tác dụng duy trì sự sống trên Trái đất, ngăn chặn những tác động độc hại của các tia tử ngoại gần ($\lambda = 300 \text{ nm}$) và cho các tia trông thấy được ($\lambda = 400 \div 800 \text{ nm}$), tia hồng ngoại gần ($\lambda = 2500 \text{ nm}$) và sóng radio ($\lambda = 0,10 \div 40 \mu\text{m}$) đi vào Trái đất.

Khí quyển đóng vai trò quan trọng trong việc giữ cân bằng nhiệt lượng của Trái đất thông qua quá trình hấp thụ tia tử ngoại phát xạ từ Mặt trời đến và phản xạ tia nhiệt từ mặt đất lên.

Thành phần chủ yếu của khí quyển ở gần bề mặt Trái đất gồm nitơ, ôxy, cacbonic (CO_2), hơi nước và một số khí khác như argon, heli... với hàm lượng rất nhỏ.

Khí quyển là nguồn cung cấp O_2 và CO_2 cần thiết cho sự sống trên Trái đất, cung cấp nitơ cho quá trình cố định đạm ở thực vật hay sản xuất phân đạm cho nông nghiệp. Hơn nữa, khí quyển còn là môi trường để vận chuyển nước từ đại dương vào đất liền, tham gia vào quá trình tuần hoàn nước,

Cùng với những tiến bộ của khoa học kỹ thuật, con người (dù không mong muốn) đã thải nhiều chất ô nhiễm vào khí quyển, làm môi trường khí quyển bị ô nhiễm.

Hóa học khí quyển là cơ sở để hiểu biết về nguồn gốc, quá trình biến đổi và hình thành các chất trong khí quyển.

b. Thủy quyển

Thủy quyển bao gồm tất cả các dạng nguồn nước có trên Trái đất, gồm đại dương, biển, hồ, sông, suối, các nguồn chứa băng đá ở hai cực Trái đất và cả nguồn nước ngầm. Thủy quyển có khối lượng ước tính vào khoảng

$1,38.10^{21}$ kg ($\sim 0,03\%$ tổng khối lượng Trái đất).

97% nước của Trái đất là nước mặn (biển, đại dương), có hàm lượng muối cao, không thích hợp cho nhu cầu sinh hoạt của con người. Khoảng 2% nước thuộc dạng băng đá nằm ở hai cực Trái đất. Chỉ có 1% nước của Trái đất kể trên được con người sử dụng, trong số đó: 30% dùng cho mục đích tưới tiêu, 50% dùng cho các nhà máy sản xuất năng lượng, 7% dùng cho sinh hoạt và 12% dùng cho sản xuất công nghiệp. Nước bề mặt dễ bị ô nhiễm bởi hóa chất bảo vệ thực vật, phân bón, chất thải của người và động vật có trong nước thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp.

Hóa học môi trường nước là cơ sở để hiểu biết về nguồn gốc, quá trình vận chuyển, đặc tính và hình thái hóa học của các chất trong nước.

c. Địa quyển

Địa quyển là lớp vỏ rắn ngoài của Trái đất, có bề sâu từ 0 đến 100 km. Thành phần của địa quyển gồm đất và các khoáng chất xuất hiện trong lớp phong hóa của Trái đất. Thực chất địa quyển là tổ hợp phức tạp của các chất khoáng, chất hữu cơ, không khí và nước. Trong địa quyển, đất là thành phần quan trọng nhất.

Trong quá trình phát triển của mình, con người đã khai thác các tài nguyên trong địa quyển để làm nguyên liệu phục vụ cho đời sống và thải trả lại địa quyển nhiều chất thải rắn, chất thải lỏng độc hại làm ô nhiễm đất.

d. Sinh quyển

Sinh quyển gồm tất cả những thành phần của ba môi trường kể trên có tồn tại sự sống và có liên quan tác động tương hỗ giữa các thành phần môi trường khí quyển, thủy quyển, địa quyển. Ví dụ, lượng ôxy và cacbonic trong khí quyển phụ thuộc vào mức độ sinh tồn của thế giới thực vật và khả năng hòa tan của chúng trong nước. Cây xanh có quan hệ với lượng ôxy có trong khí quyển qua quá trình tổng hợp quang hóa và phân rã.

Khác với khí quyển, địa quyển và thủy quyển, với sinh quyển không có giới hạn rõ rệt vì nó nằm trong cả ba thành phần môi trường kể trên và không hoàn toàn liên tục, vì sự sống chỉ tồn tại và phát triển trong những điều kiện nhất định.

Bảng I.1: Diện tích, thể tích và khối lượng của các thành phần môi trường [11]

	Diện tích, km ²	Thể tích, km ³	Khối lượng, tấn
Bề mặt trái đất ^{a)}	510.10 ⁶		
Khí quyển			
- khối lượng chung			52.10 ¹⁴
- tầng đối lưu ^{b)}		5620.10 ⁶	40.10 ¹⁴
Thủy quyển			
- các đại dương	361.10 ⁶	1370.10 ⁶	
- nước bề mặt (sông, hồ...)	2.10 ⁶		
Địa quyển			
- khối lượng chung ^{c)}	130.10 ⁶		16.10 ¹⁴ (c)

Ghi chú: a) 70,8% diện tích bề mặt Trái đất là các đại dương;

b) với chiều cao khoảng 11 km;

c) với chiều dày trung bình 5 m, theo tỷ trọng trung bình.

1.3.2: Vòng tuần hoàn vật chất toàn cầu

Hầu như mọi vật chất đều tham gia các vòng tuần hoàn, chúng chuyển động theo chiều phương thức khác nhau, với những tốc độ khác nhau giữa khí quyển, thủy quyển và địa quyển cũng như sinh quyển.

Những vòng tuần hoàn vật chất như vậy là những vòng tuần hoàn tái tạo sinh học, dựa trên cơ sở quá trình sống trên Trái đất luôn diễn ra. Tất cả các vật thể sống đều cần C, H, O, N cũng như các nguyên tố P, S, Ca, K, Mg, Na, Cl... và những nguyên tố này luôn tham gia trong các chu kỳ tuần hoàn. Ví dụ, cacbon trong vỏ Trái Đất ở dạng than và CaCO₃, nhưng cũng có thể tồn tại ở trong tảo và các sinh vật biển, có thể là nguyên tố vi mô hoặc vi mô.

Mô hình đơn giản của vòng tuần hoàn vật chất toàn cầu có thể được mô tả gồm hai quá trình vận chuyển và lưu giữ.

Ở mô hình này, trước hết có thể coi tổng lượng vật chất của một chất nào đó tham gia vào thành phần môi trường cũng chính là lượng nó sẽ ra khỏi thành phần đó theo định luật bảo toàn vật chất và năng lượng:

$$BF = FO \text{ hoặc } AB = BA + BF$$

Khi lượng vào lớn hơn lượng ra, ta có quá trình lưu giữ, ngược lại, khi lượng vào nhỏ hơn lượng ra thì ta có sự tiêu tán. Vật chất luôn nằm trong quá trình vận động, khi thì tồn tại ở nguồn chứa, khi thì nằm trong quá trình thải loại.

Bảng I.2. Quá trình vận chuyển một số nguyên tố hóa học quan trọng giữa các thành phần của môi trường là khí quyển, địa quyển và thủy quyển

Nguyên tố	Đơn vị	AB	BA	FO	OA	AO
O	10^{17} kg/năm	1,0	0,7	0,3	3,7	3,4
C	10^{14} kg/năm	1,2	1,27	< 0,01	0,1	0,1
S	10^{14} kg/năm	0,7	1,6	2,1	1,6	2,6
P	10^9 kg/năm	3,2	4,3	19	0,3	1,4
Pb	10^8 kg/năm	3,2	4,7	7,8	< 0,01	1,4
Cu	10^7 kg/năm	6,2	7,1	632	< 0,01	13

Nhận xét:

Ví dụ với nguyên tố C, ta có $AB = 1,2$, $BA = 1,27$, nghĩa là có $0,07 \cdot 10^{14}$ kg/năm nguyên tố C chuyển vào khí quyển. Hoặc với nguyên tố Pb với $OA < 0,01$ và $AO = 1,4$, nghĩa là hàng năm có tới gần $1,3 \cdot 10^8$ kg nguyên tố Pb đi vào đại dương ở dạng cặn lắng.

Những nguyên tố hoặc hợp chất tham gia vòng tuần hoàn đều có thời gian tồn tại trong các thành phần môi trường. Thời gian lưu của chúng rất khác nhau đối với từng nguyên tố hay hợp chất, do khả năng phản ứng hoặc không tham gia phản ứng với các nguyên tố hoặc hợp chất khác. Ngay đối với một nguyên tố, thời gian lưu của nó ở các thành phần môi trường cũng khác nhau.

Thí dụ đối với oxy, thời gian lưu trong khí quyển là 1 năm, trong thủy quyển là 100 năm, trên bề mặt ngoài Trái đất là 100 năm, còn trong địa quyển là trên 1 triệu năm.

Bảng I.3. Thời gian lưu của C, O, N trong vòng tuần hoàn thực phẩm.

Nguyên tố	Thành phần môi trường	Thời gian lưu, năm
N	khí quyển	64.000.000
O	khí quyển	7.500
N vô cơ	địa quyển	100
C trong sinh vật chết	địa quyển	27
C trong sinh vật sống	địa quyển	17
C dạng CO ₂	khí quyển	7,5
C trong sinh vật sống	thủy quyển	0,1

1.3.3. Cân bằng năng lượng của Trái đất

Các vòng tuần hoàn vật chất và các tổ chức sống hoạt động được là do có các quá trình trao đổi năng lượng giữa chúng. Mặt trời là nguồn năng lượng khổng lồ và gần như vĩnh viễn đối với Trái đất. Hàng năm Mặt trời đưa xuống Trái đất một nguồn năng lượng khoảng $5,51 \cdot 10^{24} \text{J}$ dưới dạng các tia tử ngoại, tia hồng ngoại và tia nhìn thấy được. Năng lượng cực đại từ Mặt trời đưa xuống Trái đất nằm ở bước sóng 483 nm.

Qua quá trình phân tán và phản xạ, 30,5% năng lượng Mặt trời đưa xuống Trái đất bị quay trở lại. Trong số này có khoảng 85% phản xạ từ khí quyển (bị phân tán và ngăn cản bởi mây, các thành phần khí và hơi) và 15% phản xạ từ bề mặt Trái đất. Trong phần năng lượng tia còn lại ($3,83 \cdot 10^{24} \text{J/năm}$) có $2,48 \cdot 10^{24} \text{J/năm}$ (45% tổng năng lượng tia Mặt trời) sẽ được đại dương và mặt đất hấp thụ, số còn lại $1,35 \cdot 10^{24} \text{J/năm}$, chiếm 24,5% tổng năng lượng do các thành phần của khí quyển thu nhận. Tương tác của các tia với các chất trong khí quyển (ôzôn, ôxy...) sẽ lọc hết các tia tử ngoại (bước sóng $\lambda < 290 \text{ nm}$) nguy hiểm đối với con người và chỉ cho các tia còn lại đi tới bề mặt Trái đất.

Năng lượng Mặt trời đi đến Trái đất làm nóng khí quyển, thủy quyển và mặt đất, cũng như làm bay hơi nước và qua đó vận chuyển năng lượng đi vào khí quyển. Sự vận chuyển nhiệt (do bốc hơi nước) từ bề mặt đất vào khí quyển có ý nghĩa rất lớn đối với các đại dương và tạo nên dòng vận chuyển nhiệt đối lưu. Để cân bằng với dòng năng lượng bên ngoài, mặt đất sẽ phản xạ lại những tia hồng ngoại sóng dài (tia nhiệt) vào vũ trụ.

Cân bằng tổng năng lượng của một điểm trên bề mặt Trái đất gồm:

$$Q = \Phi + Q_A + Q_V + Q_E + Q_{Ph} + Q_N + Q_d$$

Φ - tổng cân bằng năng lượng các tia;

Q_A - nhiệt tỏa trực tiếp vào khí quyển;

Q_V - nhiệt bốc hơi nước;

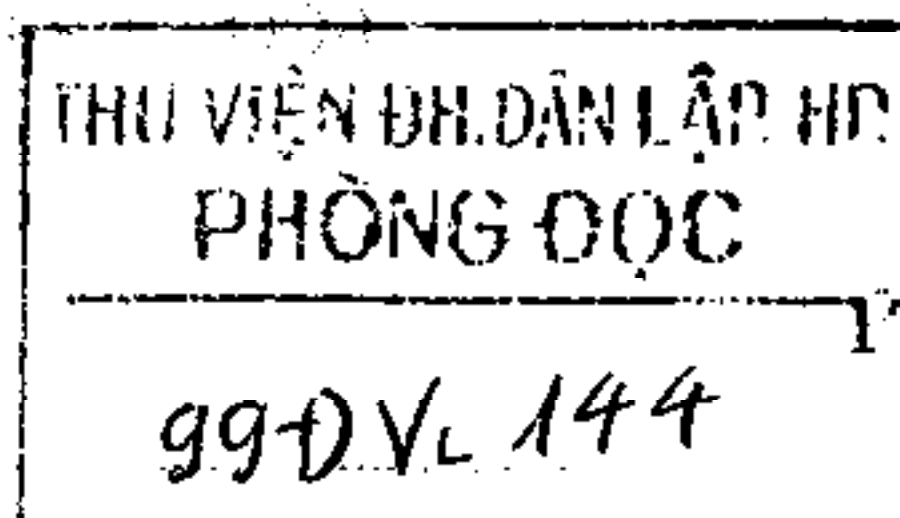
Q_E - nhiệt trao đổi với bên trong Trái đất;

Q_{Ph} - nhiệt sử dụng cho quá trình tổng hợp quang học ở thực vật;

Q_N - nhiệt do hoạt động của con người (ở vùng công nghiệp là nhiệt sinh ra do đốt nhiên liệu, vào khoảng $2 \cdot 10^{20} \text{ J/năm}$) và là nguyên nhân gây thay đổi cân bằng năng lượng trong khu vực;

Q_d - nhiệt của một số quá trình đặc biệt (rất nhỏ).

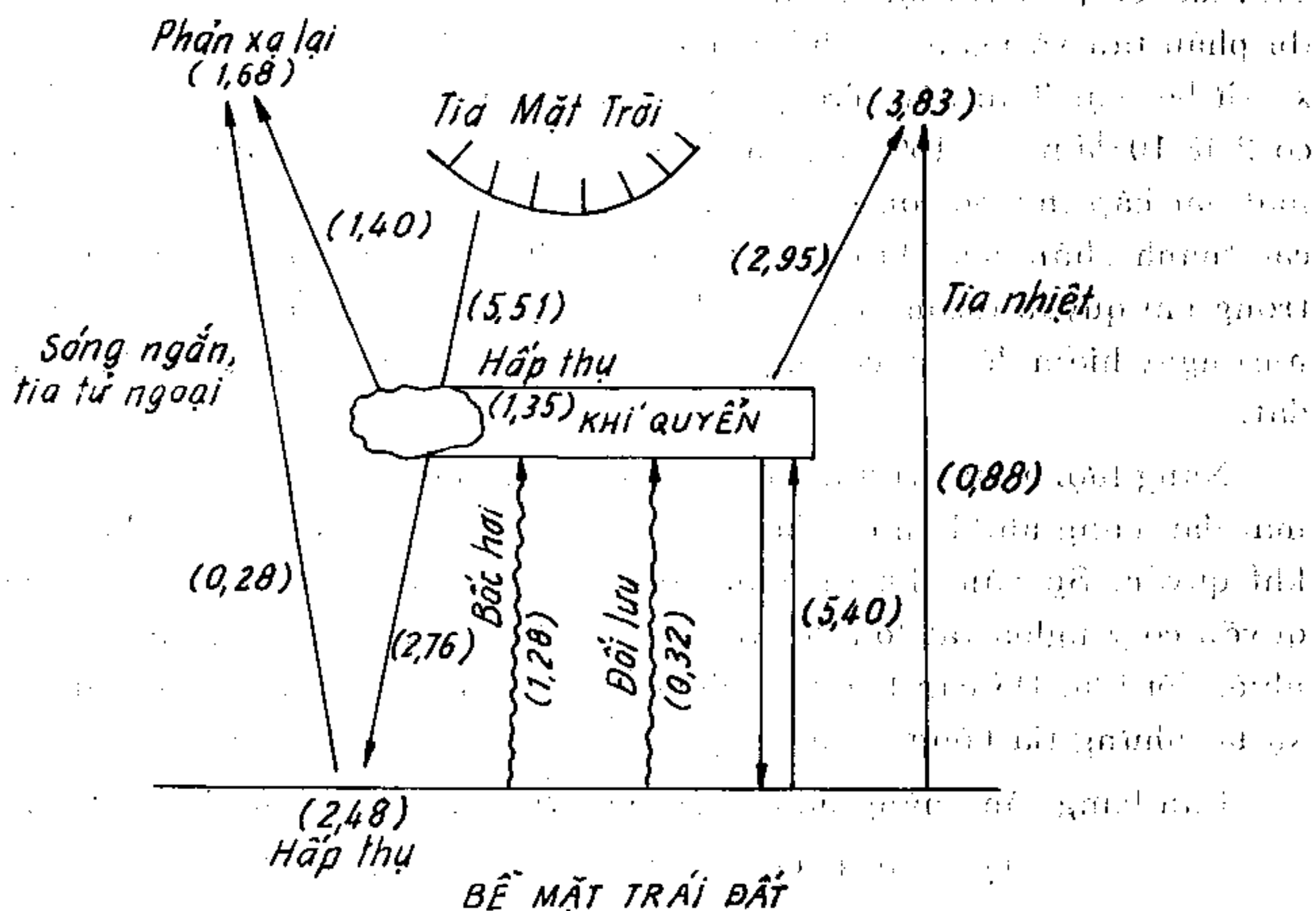
Tổng cân bằng năng lượng của các tia chiếu Φ biểu thị tổng của ba



nguồn năng lượng (năng lượng tia Mặt trời Φ_{sol} , năng lượng tia sóng ngắn phân tán Φ_{Kw} và phần năng lượng bức xạ hồng ngoại của khí quyển Φ_A đi tới Trái đất) cùng với hai nguồn giảm năng lượng, do phản xạ trở lại Mặt trời Φ_{Al} và do hấp thụ nhiệt vào bề mặt Trái đất Φ_E . Chúng ta có phương trình cân bằng sau:

$$\Phi = \Phi_{sol} + \Phi_{Kw} + \Phi_A + \Phi_{Al} - \Phi_E$$

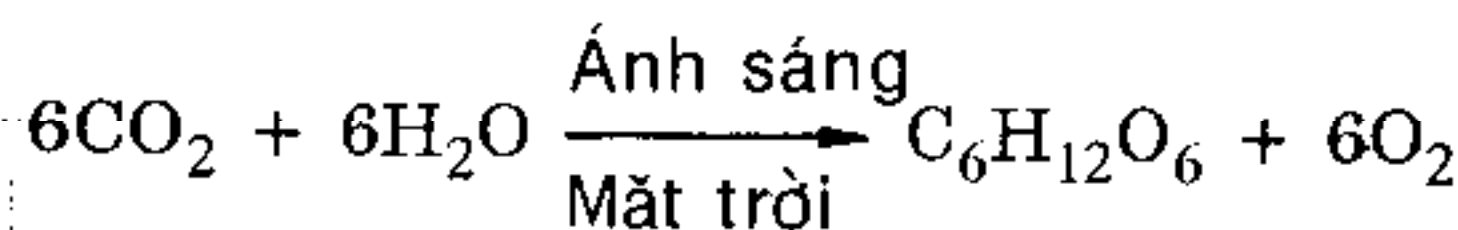
Hình I-1 biểu thị giá trị gần đúng các dòng năng lượng trong hệ thống Trái đất - khí quyển.



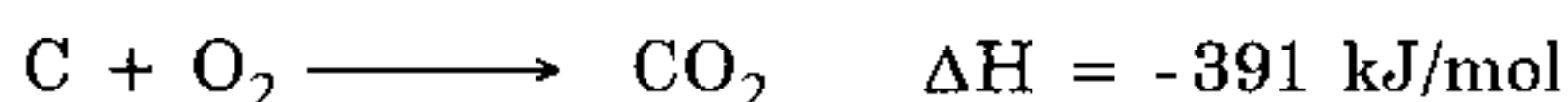
Hình I-1. Cân bằng năng lượng của Trái đất (10^{24} J/năm)

Quá trình vận chuyển nhiệt ở đại dương và trong khí quyển sẽ giúp tạo ra sự phân bố ổn định năng lượng nhiệt trên bề mặt Trái đất, làm cho nhiệt độ bề mặt của Trái đất chỉ dao động trong một phạm vi hẹp ($-90^\circ\text{C} \div +60^\circ\text{C}$). Nhiệt độ trung bình của bề mặt Trái đất vào khoảng 14°C .

Một phần năng lượng tia đi vào Trái đất được sử dụng cho quá trình tổng hợp quang học với CO_2 tạo thành các cacbohydrat (sinh khối) và nguồn năng lượng này được giữ lại ở dạng năng lượng hóa học. Để cố định 1 g cacbon trong cây trồng theo phản ứng tổng hợp dưới đây:



quá trình này cần tới một năng lượng là 39,3 kJ/mol. Như vậy với lượng sản phẩm sinh khối trung bình hàng năm ($1,8 \cdot 10^5$ triệu tấn/năm) thì cần tới một lượng là $2,8 \cdot 10^{21}$ J/năm, con số này mới chỉ chiếm 0,055% tổng năng lượng tia Mặt trời mang đến Trái đất. Biến đổi quang hóa của CO_2 trong sinh khối có thể hiểu như là việc tạo thành một thể năng sản sinh năng lượng. Chỉ có khoảng 0,05% các sản phẩm tổng hợp quang học được sử dụng cho vòng tuần hoàn sinh học thông qua việc cố định chúng. Những hợp chất của cacbon dưới dạng than, dầu mỏ, khí đốt... là nguồn chứa và tích tụ năng lượng Mặt trời từ hàng triệu năm nay. Tổng lượng các hợp chất chứa cacbon ước tính khoảng $8 \cdot 10^9$ Mt. Người ta giả thiết rằng chỉ cần 1% nguồn cacbon của Trái đất được sử dụng trong kỹ thuật phù hợp với phản ứng sản xuất năng lượng nhân tạo sau:



thì đã thu được $2,6 \cdot 10^{21}$ J. Năng lượng này ít hơn rất nhiều so với lượng năng lượng phát xạ mỗi ngày từ Mặt trời và qua đó có thể thấy rằng việc tìm nguồn năng lượng thích hợp trong tương lai sẽ là năng lượng mặt trời.

I.4. SỰ TIẾN TRIỂN CỦA MÔI TRƯỜNG

I.4.1. Sự xuất hiện của các nguyên tố và phát triển hóa địa

Trái đất của chúng ta có khoảng $4,6 \cdot 10^9$ năm tuổi. Ở thời điểm ban đầu có sự ngưng tụ và xâm nhập của các chất dạng khí và dạng rắn, nhiệt độ khi đó thấp hơn 100°K và trong suốt quá trình tiến triển, cứ khoảng 10^9 năm lại có một quá trình tăng nhiệt và một phần khối lượng Trái đất bị nóng chảy, phân ly thành các thành phần của Trái đất theo tỷ trọng, theo pha ngưng tụ, sau đó là quá trình làm nguội từ từ hoặc kết tinh thành lớp vỏ cứng và xuất hiện cấu trúc của hành tinh chúng ta ngày nay.

Trong khí quyển, thủy quyển và địa quyển của Trái đất, có 82 nguyên tố có hạt nhân bền vững và 11 nguyên tố tiếp theo có số thứ tự từ 83 đến 94 là những đồng vị phóng xạ. Ngoài ra còn có trên 30 nguyên tố phóng xạ với những chu kỳ bán hủy hoàn toàn khác nhau. Nhờ những tác động nhân tạo đối với các hạt nhân, tới nay con người đã có thể chế tạo được khoảng 1000 hạt nhân phóng xạ với độ bền khác nhau. Từ những nguyên tố hóa học có trên Trái đất và các liên kết nhiều mặt đa dạng của chúng mà vũ trụ, môi trường tự nhiên và con người chúng ta được tạo thành.

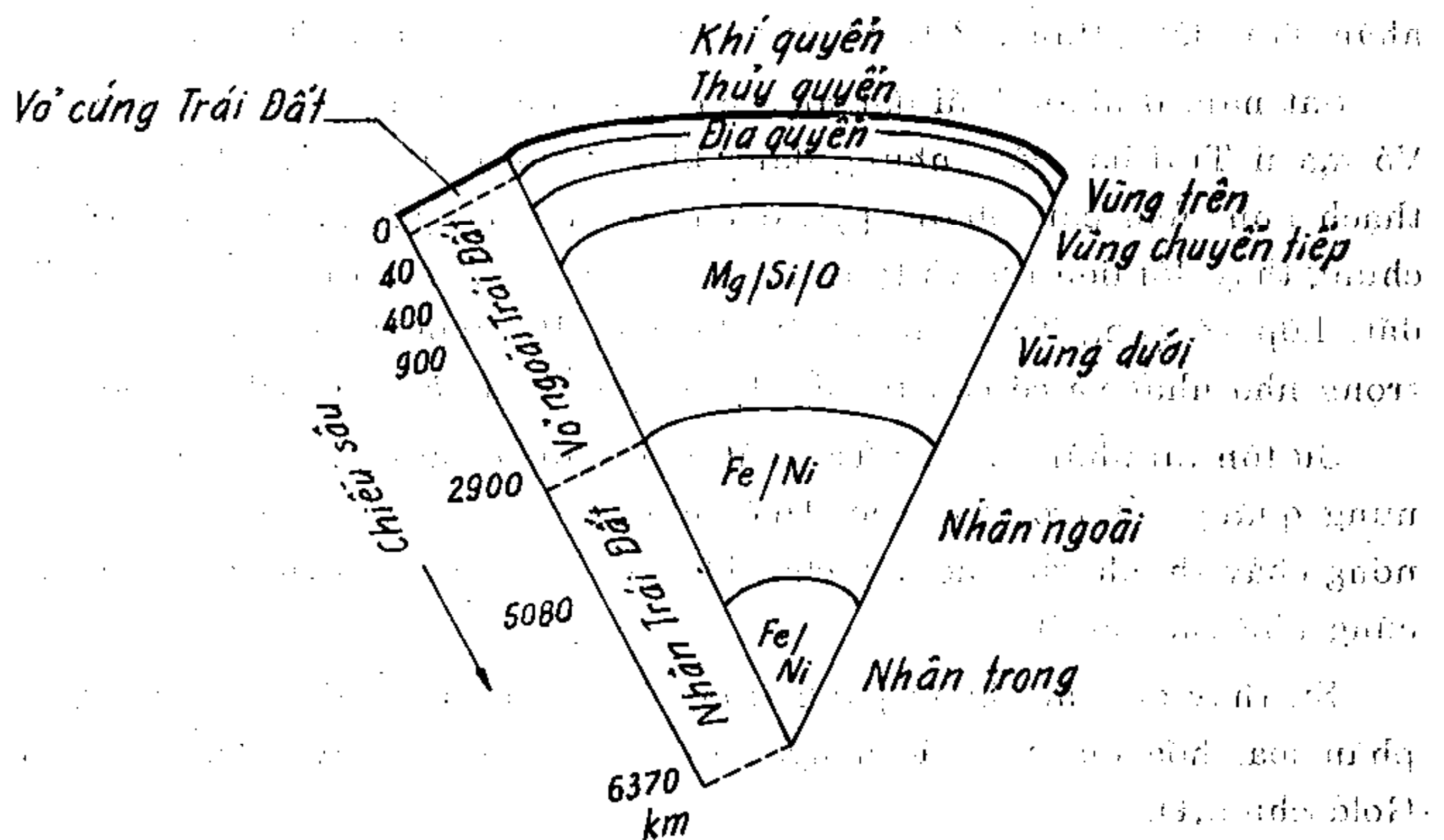
I.4.2. Sự hình thành sơ bộ các nguyên tố trong sự phát triển hóa địa

Trước hết phải nói đến sự phân hủy các thành phần dễ bay hơi (nitơ,

khí tro...) trên bề mặt Trái đất. Nhiệt độ ở thời kỳ đầu chỉ cho các nguyên tố như nguyên tử hydro, heli và phân tử của chúng được hình thành. Sau đó nhiệt độ Trái đất tăng dần lên và xuất hiện các phân tử khí nặng hơn

Bảng I.4. Sự phân bố của các nguyên tố trong vũ trụ và trên Trái đất [9]

Z	Nguyên tố	Vũ trụ	Trái đất	Vỏ Trái đất	Thủy quyển	Khí quyển	Con người
1	H	92,714	0,12	2,882	66,200		60,563
2	He	7,185					
3	Li			0,009			
4	Be						
5	B						
6	C	0,008	0,009	0,055	0,001	0,035	10,680
7	N	0,015	0,0003	0,007		78,03	2,44
8	O	0,050	48,880	60,425	33,100	21,0	25,67
9	F		0,0038	0,007			
10	Ne	0,020				0,002	
11	Na	0,0001	0,640	2,554	0,290		0,075
12	Mg	0,0021	12,500	1,784	0,034		0,011
13	Al	0,0002	1,300	6,251			
14	Si	0,0023	14,000	20,475			
15	P		0,14	0,079			0,13
16	S	0,0009	1,400	0,033	0,017		0,13
17	Cl		0,045	0,011	0,340		0,033
18	Ar	0,0003				0,933	
19	K		0,056	1,374	0,006		0,037
20	Ca	0,0001	0,46	1,878	0,006		0,23
21	Sc						
22	Ti		0,028	0,191			
23	V			0,004			
24	Cr			0,008			
25	Mn		0,056	0,037			
26	Fe	0,0014	18,870	1,858			
27	Co			0,001			
28	Ni	0,0001	1,400	0,003			
29	Cu			0,001			
30	Zn			0,002			
		99,999	99,999	99,999	99,999	99,999	99,999



Hình 1-2. Cấu trúc của vỏ Trái đất

(NH_3 , CH_4 , CO , N_2 , O_2). Khí quyển của Trái đất hồi đó được tạo thành là do kết quả của quá trình sinh khí từ những chất rắn qua một quá trình mà ngày nay còn thấy trong những hoạt động của núi lửa và thành phần hóa học của chúng bao gồm H_2 , các khí trơ, N_2 , H_2O , CO , CO_2 , NH_3 , CH_4 , H_2S ... Những nguyên tố, có liên kết phân tử dễ bay hơi sẽ tạo thành những phân tử mới như CH_4 , CO , CO_2 hoặc cacbonat, trong khi một số nguyên tố khác (Mg, Al, Si) trong vũ trụ và trên Trái đất có xu hướng kết hợp với oxy thành các liên kết oxy có nhiệt độ sôi cao.

Qua quá trình lạnh dần của Trái đất, các liên kết oxy của các nguyên tố có điện tích dương lớn sẽ hình thành. Lưu huỳnh biến đổi thành sunfit, silic thành ôxyt silic và silicat. Các kim loại tạo thành ôxyt và sunfit kim loại. Ngoài ra còn một số kim loại có điện tích lớn sẽ tham gia quá trình ôxy hóa khử, có thể thấy rõ điều này qua quá trình khử sắt nguyên tố trong hệ Fe/Fe^{+2} :



Sắt nóng chảy chuyển động với khối lượng riêng lớn xung quanh tâm điểm của Trái đất sẽ khử các nguyên tố với thế khử dương và tạo thành hợp kim với kim loại có ít khả năng phản ứng (Ni, Au, Pt...). Các ôxyt và

sunfit tụ tập ở vòng ngoài. Kết quả là sau hàng triệu năm dần dần hình thành các lớp chủ yếu của vỏ Trái đất, đó là lớp vỏ cứng, lớp vỏ ngoài và nhân Trái đất. Hình I-2 trình bày sơ đồ cấu trúc của vỏ Trái đất.

Sắt nằm ở nhân Trái đất hiện nay gồm một phần lỏng, một phần rắn. Vỏ ngoài Trái đất gồm những dạng khác nhau của các đá silicat (khoáng thạch anh, feldspat, ôlavin, pyrôxelen, amphibole, glimmer). Cấu trúc của chúng thay đổi liên tục và tỷ trọng của chúng tăng lên theo độ sâu của Trái đất. Lớp vỏ cứng Trái đất (chiếm khoảng 1% khối lượng Trái đất) có tỷ trọng nhỏ nhất và có cấu tạo đa dạng hơn nhân và vỏ ngoài của nó.

Sự tồn tại nhân sắt của Trái đất có thể được chứng minh qua quá trình nung quặng sắt trong lò cao. Dưới những điều kiện xác định, quặng sắt nóng chảy thành sắt, các hợp chất khác được biến đổi thành ôxyt và silicat cũng như các sunfit.

Sự thay đổi các thành phần trong Trái đất có thể được mô tả theo sự phân loại hóa địa của các nguyên tố và được trình bày ở bảng I.5 (theo Goldschmidt).

Bảng I.5. Sự sắp xếp các nguyên tố hóa địa [10]

Dạng	Đặc điểm	Nguyên tố
Siderophil	Tồn tại cùng với sắt	Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Mo, W, Re, Au, Ge, Sn, C, P (Pb, As, S)
Chalkophil	Tạo thành khoáng sunfit	Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl (Ge, Sn), Pb, As, Sb, Bi, S, Se, Te (Fe, Mo, Cr)
Lithophil	Ái lực cao với ôxy, dễ bị ion hóa	Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Sc, Y, Lanthanoide, (C), Si, Ti, Zr, Hf, Th, (P), V, Nb, Ta, Cr, (W), U, F, Cl, Br, I, Mn, (H, Ti, Ga, Ge, Fe)
Atmophil	Tạo thành các hợp chất dạng khí trong khí quyển	O, N, He, Ne, Ar, Kr, Xe, H, C
Biophil	Tập trung trong cơ thể sống	H, C, O, N, P

Theo sự phân loại này thì các nguyên tố có thể được chia thành các dạng nguyên tố Siderophil, Chalkophil, Lithophil và Atmophil. Ngoài ra còn có các nguyên tố Biophil là những nguyên tố tạo nên thành phần chủ yếu của sinh vật sống. Cách phân chia này chỉ là tương đối vì có nhiều nguyên tố có thể có trong nhiều dạng hóa địa khác nhau. Tiêu chuẩn sắp xếp các nguyên tố này dựa trên khả năng khử, ái lực với ôxy hoặc lưu huỳnh và

khả năng bay hơi của hợp chất.

Những nguyên tố Lithophil nói chung tồn tại trong mạng tinh thể silicat hoặc ôxyt, trong đó các ion kim loại kiềm, kiềm thổ và halogen ở trạng thái bền và có thể khử nhỏ hơn của sắt, do đó không bị tách ở trạng thái ôxy hóa bởi sắt kim loại.

Những nguyên tố Siderophil có thể có điện thế dương hơn sắt do đó trong nhân Trái đất chúng bị thay thế bởi sắt và được lấy từ vỏ cứng hoặc vỏ ngoài của Trái đất. Những nguyên tố Siderophil thường ít thấy trong vũ trụ và cũng tương đối hiếm hoi ở lớp trên của Trái đất, chúng gồm các kim loại thuộc nhóm platin trong bảng tuần hoàn.

Các nguyên tố Chalkophil đặc trưng bằng ái lực với ion lưu huỳnh S^{2-} và các anion có thể tích lớn. Tính chất này cũng giải thích khả năng hòa tan kém của phần lớn các sunfit kim loại. Hàm lượng lưu huỳnh trong vỏ cứng và vỏ ngoài Trái đất cũng tương đối ít - Một phần đáng kể lưu huỳnh nằm ở dạng FeS_2 . Một đặc điểm khác là điểm sôi và điểm nóng chảy của phần lớn sunfit tương đối thấp nên các sunfit ở dạng nguyên tố Chalkophil thường dễ kết tinh.

Các nguyên tố Atmosphil có nhiều trong tiền khí quyển. Đó là các khí nitơ, khí trơ và cả ôxy. Ôxy cũng thuộc về các nguyên tố lithophil và cùng với cacbon, hydro và nitơ tạo nên các nguyên tố Biophile.

Các nguyên tố Biophil gồm ôxy, cacbon, hydro, nitơ và photpho.

Sự phân loại các nguyên tố hóa địa theo cách trên là dựa theo các tiêu chuẩn nhiệt động học (năng lượng liên kết, năng lượng phản ứng, năng lượng biến đổi pha). Nhưng Trái Đất còn cả quá trình không cân bằng cho nên sự phân loại các nguyên tố hóa địa còn dựa trên quá trình vận chuyển. Theo đó sẽ có nhiều nguyên tố Atmosphile, là những nguyên tố được vận chuyển qua khí quyển (Cd, As, Hg, Cu, Se, Zn), trong khi các nguyên tố Lithophile (Al, Fe, Mn, Co, Cr) lại được đưa vào các dòng sông, suối và ra biển.

1.4.3. Quá trình làm giàu các nguyên tố trong quặng

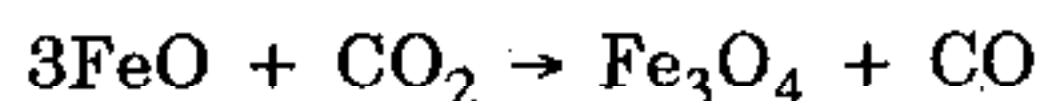
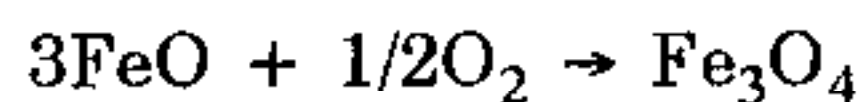
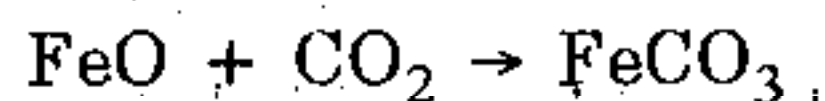
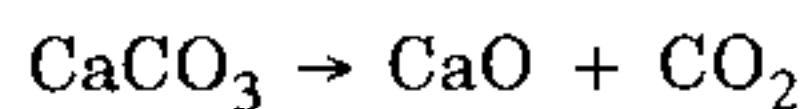
Quá trình làm lạnh dần của Trái đất và sự kết tinh của các đá silicat dẫn tới giai đoạn phát triển ban đầu của Trái đất và hình thành quặng. Những hiểu biết về quá trình này rất có ý nghĩa đối với con người, vì tất cả các nguyên liệu phục vụ cho các nhu cầu kỹ thuật đều được lấy ở bề mặt Trái đất dưới dạng quặng. Quặng là một hỗn hợp khoáng kim loại mà người ta có thể dùng nó để sản xuất kim loại một cách kinh tế nhất. Quặng được hình thành do hàng loạt các quá trình rất khác nhau. Tùy theo đặc tính hóa học mà có thể

coi chúng được hình thành từ ba quá trình cơ bản, đó là:

- Quá trình biến đổi của nhiệt độ;
- Quá trình phong hóa và vận chuyển;
- Quá trình khử.

Quá trình hình thành quặng do biến đổi nhiệt độ có thể kể tới sự kết tinh từ các đá nóng chảy ở phạm vi nhiệt độ từ 1500°K tới 4000°K , quá trình bay hơi, quá trình thủy nhiệt, trong đó dung dịch lỏng ở điều kiện áp suất và nhiệt độ cao tác động tới quá trình vận chuyển và sau khi làm lạnh sẽ tác động tới sự tách các mạng tinh thể tạo thành quặng cũng như hiện tượng, trong đó các hợp chất vốn ở trạng thái từ tính hoặc lỏng nằm ở phần sâu của vỏ cứng Trái Đất do nhiệt độ và áp suất cao sẽ được biến đổi thành các thành phần của quặng.

Ví dụ quá trình biến đổi của FeO thành FeCO_3 hay Fe_3O_4 trong điều kiện nhiệt độ xác định khi có mặt của CaCO_3 như sau: trước tiên CaCO_3 phân huỷ thành CaO và CO_2 , sau đó CO_2 sẽ tác dụng với FeO tạo thành FeCO_3 . Đồng thời FeO bị oxy hoá thành Fe_2O_4 :

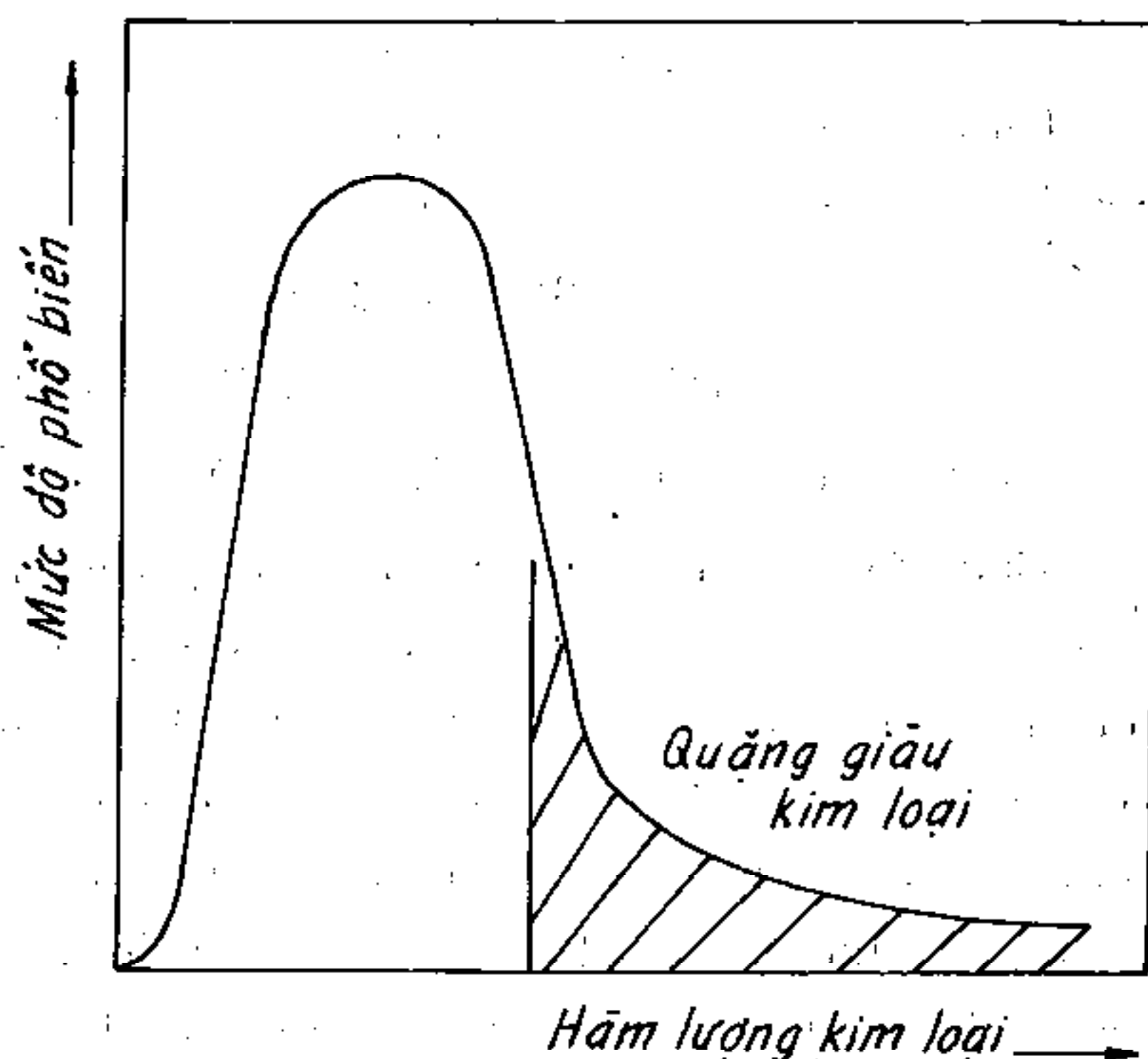


Hãy quá trình xuất hiện của các hợp chất lưu huỳnh và quá trình kết tinh các muối khoáng nhờ bay hơi nước biển và quá trình tích tụ sắt, asen, antimoan, chì, kẽm, đồng, bạc, vàng qua quá trình thủy phân các đá silicat.

Quá trình hình thành quặng do phong hóa có thể là các quá trình xảy ra dưới những thay đổi thành phần và được giải thích bởi các yếu tố vật lý hóa học và sinh học, ví dụ như ở những vùng mưa nhiều thì ảnh hưởng của nước chứa nhiều CO_2 và O_2 là rất lớn. Do phong hóa và do quá trình hòa tan trong nước mưa và nước trong đất mà các nguyên tố được tách khỏi đá, đó là các hợp chất dễ hòa tan (kim loại kiềm). Phần còn lại sẽ là các kim loại ít hòa tan. Nhờ quá trình phong hóa mà xuất hiện các mỏ bôxít ở những vùng nhiệt đới nóng ẩm. Do tác động phong hóa (gió mưa thay đổi) mà hàng loạt các ion được giải phóng, tan theo nước chảy ra đại dương và tích tụ ở đó.

Quá trình khử có ý nghĩa đối với sự vận chuyển và biến đổi các kim loại tạo thành quặng trong vỏ cứng Trái đất (Cu , Fe , Mn) cũng như các biến đổi vi sinh của sunfat thành sunfit và tách kim loại nặng từ các quặng sunfit.

Hình 1-3 mô tả sự phân bố các nguyên tố kim loại ở các vỉa quặng. Ta thấy sự phân bố nguyên tố ở vỉa quặng phần lớn nằm ở dưới giá trị trung bình và do vậy muốn thu được nguyên liệu từ quặng thì giải pháp tốt nhất, kinh tế nhất là sử dụng quặng giàu hàm lượng kim loại (phía phải) nhưng giới hạn giữa kinh tế và không kinh tế lại phụ thuộc nhiều vào công nghệ gia công chế biến và giá cả của nguyên liệu thô.



Hình 1-3. Sự phân bố của các kim loại trong quặng [10]

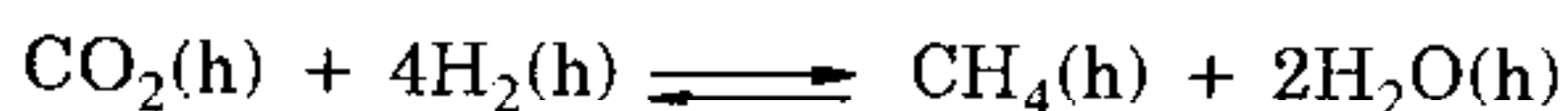
Nếu giá nguyên liệu thô cao và công nghệ chế biến đạt năng suất cao thì có thể dùng quặng có hàm lượng nguyên tố thấp (dịch về trái)

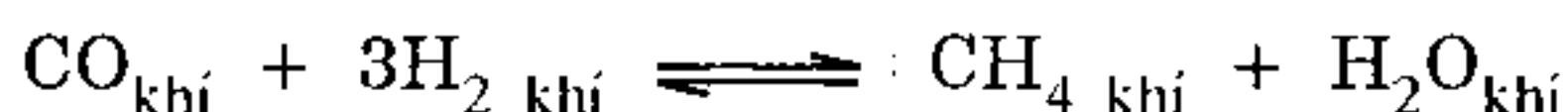
Không nghi ngờ rằng quá trình dẫn đến sự hình thành các quặng ngày nay vẫn còn đang diễn ra trên Trái Đất, tuy tốc độ của nó so với quá trình khai thác là rất nhỏ.

1.4.4. Sự tiến triển của hóa học - sinh học

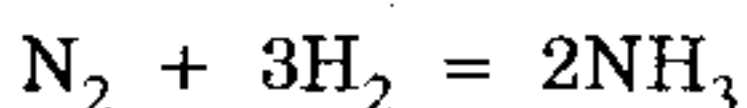
Ở giai đoạn đầu sự tiến triển của Trái Đất, khí quyển hầu như chưa hình thành và Trái Đất còn ở dạng lỏng. Do quá trình lạnh dần mà các khí do núi lửa và các hoạt động trong lòng Trái Đất sinh ra được vận chuyển lên trên bề mặt của Trái Đất. Vì lúc đó sắt nóng chảy chưa hoàn toàn đóng ở nhân Trái Đất nên những khí sinh ra sẽ tham gia phản ứng với sắt, ôxyt sắt và silicat, tạo thành H_2 , hơi nước, CO và một lượng nhỏ CO_2 , N_2 , H_2S ... tất cả tạo thành tiền khí quyển. Ôxy lúc đó tiêu hao để phản ứng với sắt nóng chảy, khoáng và các khí có tính khử vì vậy áp suất riêng phần của O_2 ở khí quyển Trái Đất cách đây 2,5 tỷ năm thực tế gần bằng 0.

Nhiệt độ bề mặt Trái Đất so với nhiệt độ bên trong của nó là tương đối thấp do đó tác động tới việc làm lạnh khí và đẩy nhanh chuyển dịch cân bằng của nhiều phản ứng hóa học. Hơi nước trong khí quyển ngưng tụ và qua đó xuất hiện dạng tiền thủy quyển. Các ôxyt cacbon CO_2 và CO, qua quá trình hydro hóa được khử thành CH_4 theo các phản ứng sau:





Cũng tương tự các phản ứng trên, nitơ được thử thành NH_3 và tạo nên cân bằng amôn - axit - bazơ:

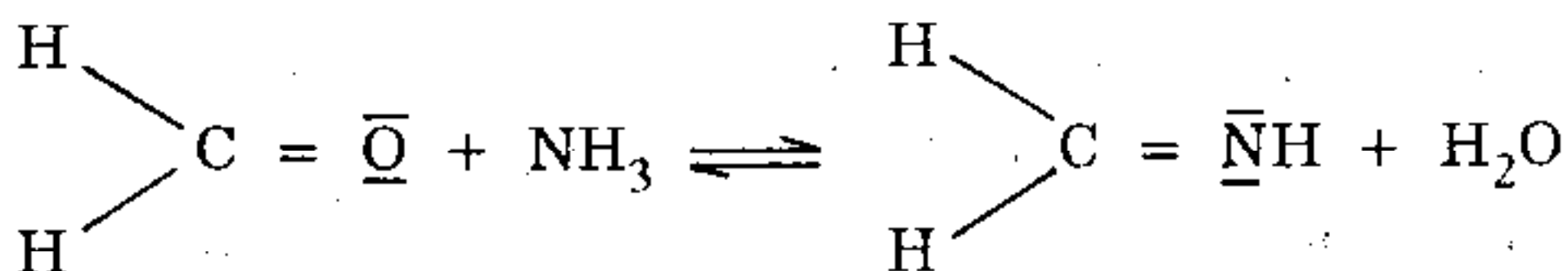


Từ đó xuất hiện CH_4 , NH_3 và cân bằng $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$

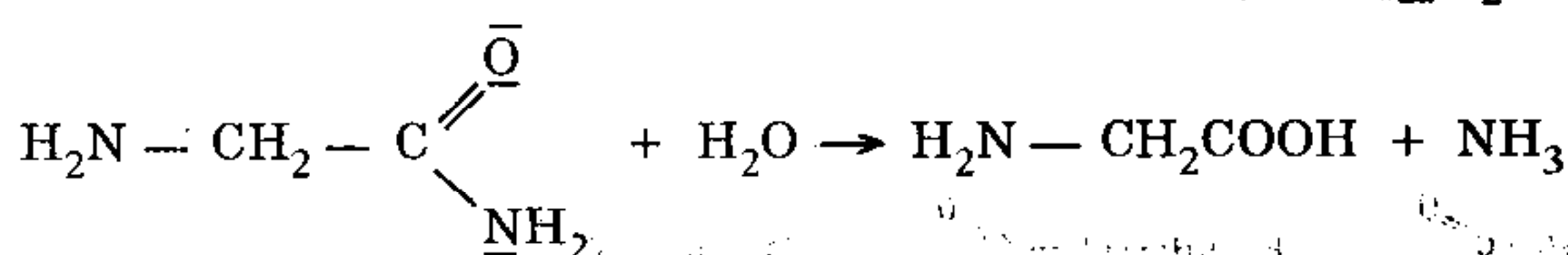
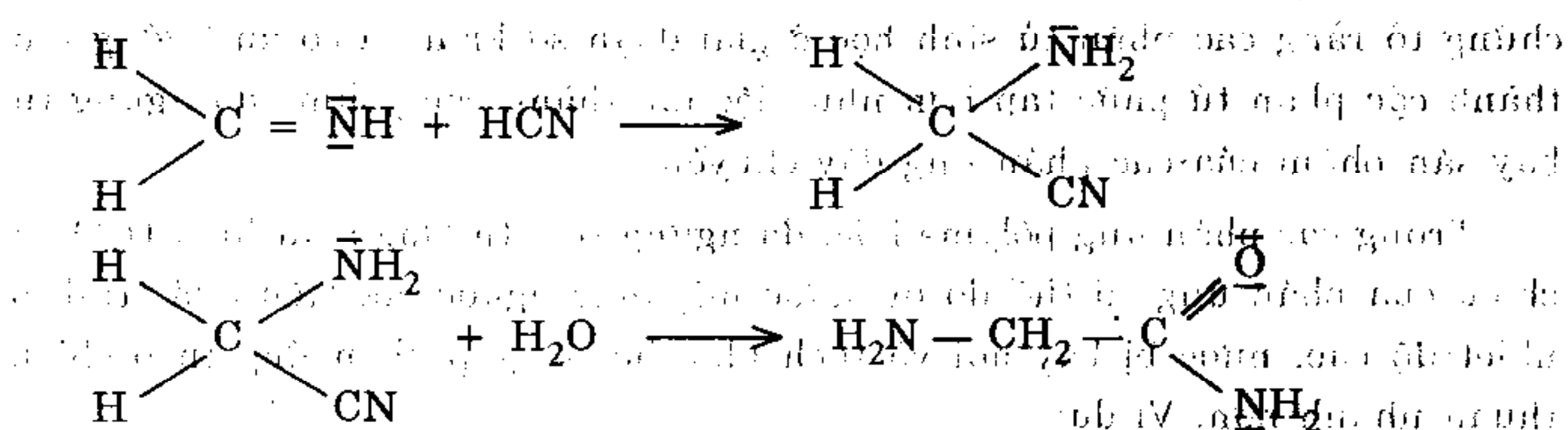
Các cấu tử mới xuất hiện lại tiếp tục tham gia phản ứng, làm áp suất riêng phần của hydro trong khí quyển giảm mạnh. Ôxy được tạo thành tăng dần lên nhờ quá trình phân ly quang học của CO_2 , H_2O dưới ảnh hưởng của tia cực tím ($\lambda < 200 \text{ nm}$) từ Mặt trời chiếu xuống. Nhưng lượng ôxy cũng bị hạn chế bởi vì nó cũng bị phân ly dưới tác dụng của tia cực tím. Do đó hàm lượng ôxy lúc đó rất thấp (0,1% so với lượng ôxy trong khí quyển ngày nay). Do ít tham gia vào các phản ứng quang hóa, lượng nitơ vẫn tiếp tục tăng và trở thành thành phần chính của khí quyển.

Có điều cần lưu ý rằng, các nguyên tố sinh học (C, H, N, O, P, S) và năng lượng cho quá trình tổng hợp các liên kết sinh học đó không phụ thuộc vào việc các cacbon và nitơ tham gia phản ứng tạo thành CH_4 và NH_3 . Đường như những phân tử sinh học quan trọng đã xuất hiện từ quá trình tổng hợp các đơn sinh và với sự tiến triển của vũ trụ, các đơn sinh này ở giai đoạn đầu đã tập hợp thành một lượng lớn (formaldehyt và axit xianic). Formaldehyt ($\text{H}-\text{CHO}$) và axit xianic (HCN) là những phân tử nhỏ nhất chứa C, H, O hoặc C, H, N. Vì chúng là dạng chung của nhiều hợp chất cacbua hydro (CH_2O)_n nên có thể coi chúng là hợp chất pôlyme của các phân tử formaldehyt và kết quả từ các pôlyme này trong môi trường kiềm (CaCO_3 , CaO , NH_3) sẽ hình thành phân tử đường với 6 nguyên tử cacbon. Sản phẩm phản ứng sẽ là ribozơ, deôxyribozơ, galactozơ, fructozơ, manozơ...

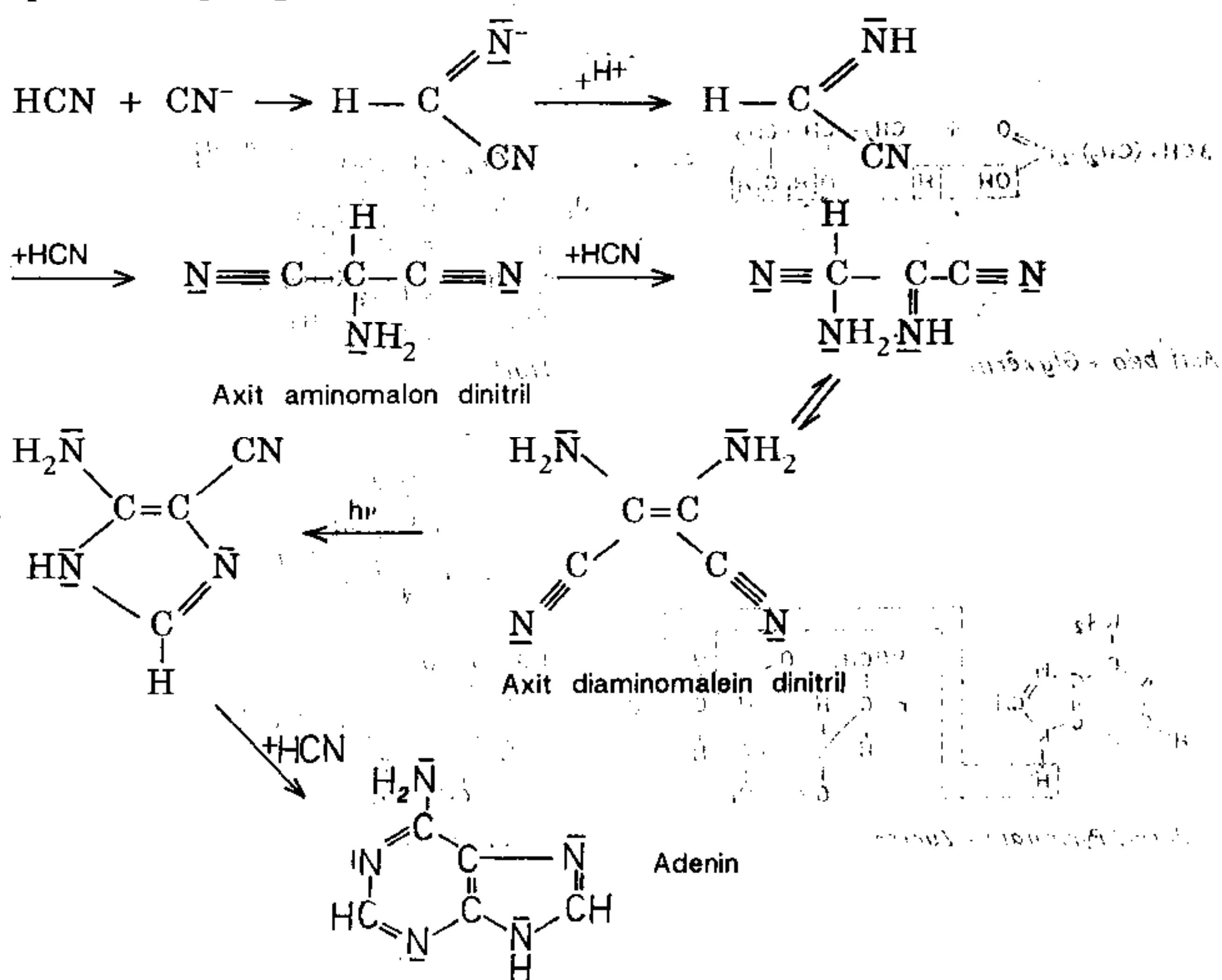
Thoạt đầu có quan điểm cho rằng HCN rất nguy hiểm đối với quá trình phát triển của sự sống, nhưng tính chất hóa học của nó đã cho thấy rằng, HCN đóng vai trò rất cơ bản trong quá trình phát triển sự sống. Axit xianic có thể tham gia phản ứng và tạo thành chuỗi các phản ứng dẫn tới các phân tử có khối lượng lớn như sau:



thành nên từ các phân tử HCN, một hợp chất có sẵn ở tầng khí quyển của Trái Đất. Các phân tử HCN này được kết hợp để hình thành nên các phân tử phức tạp hơn, cuối cùng tạo thành các phân tử sinh học.



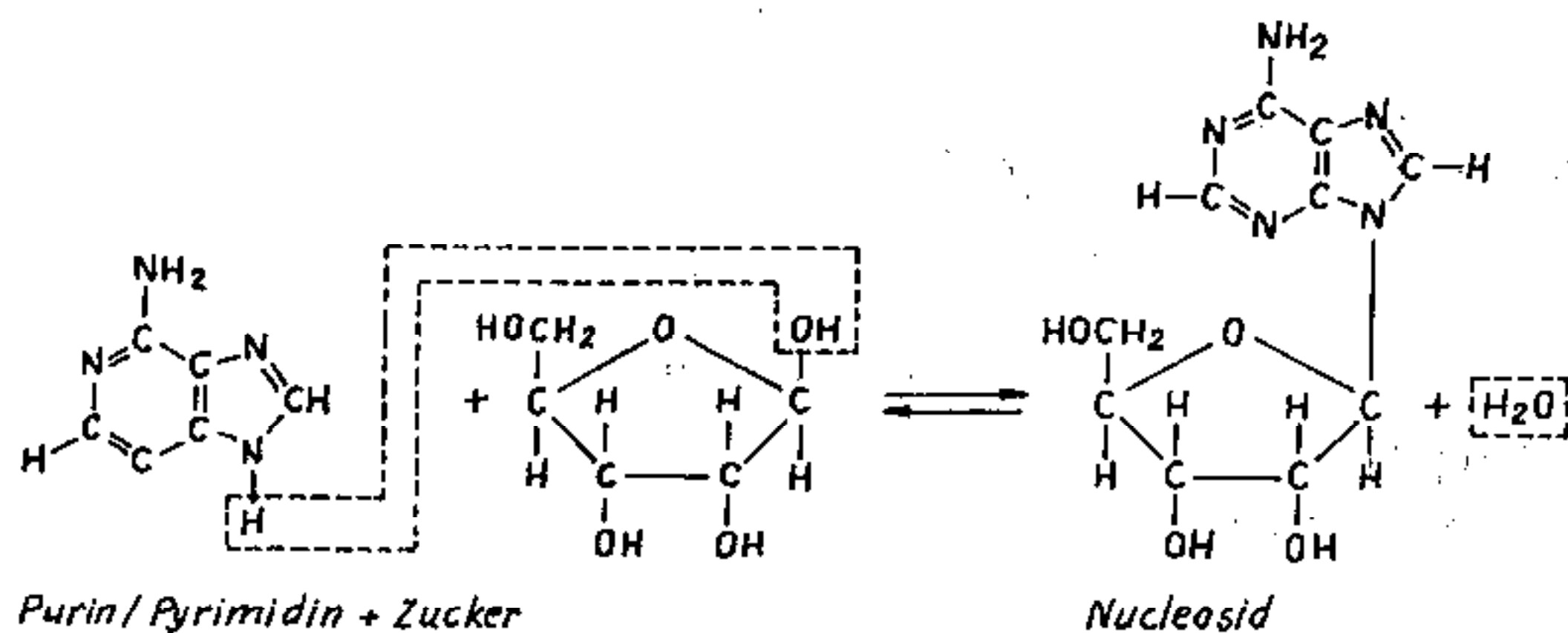
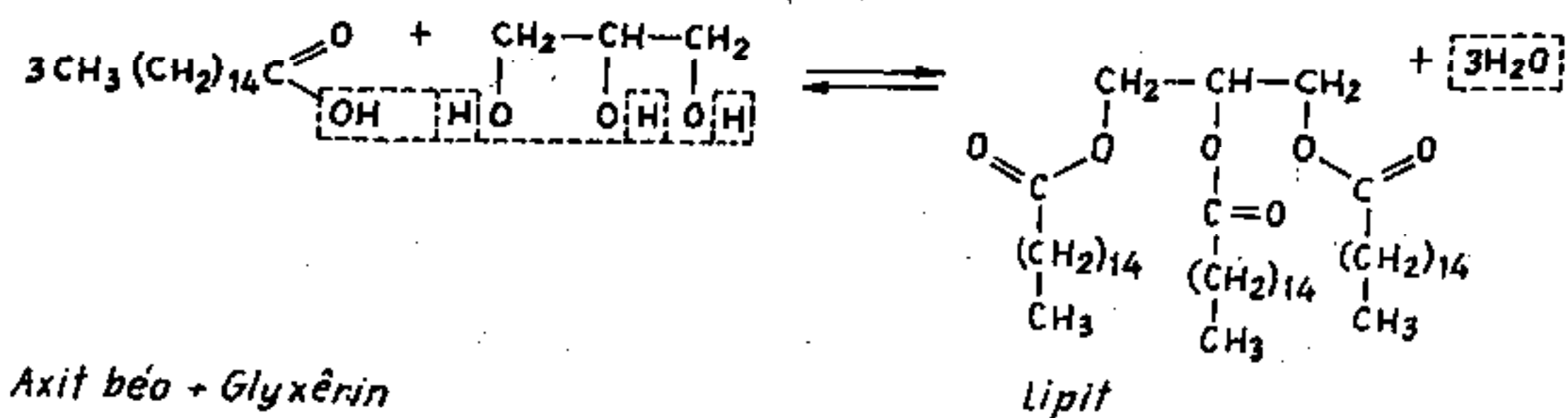
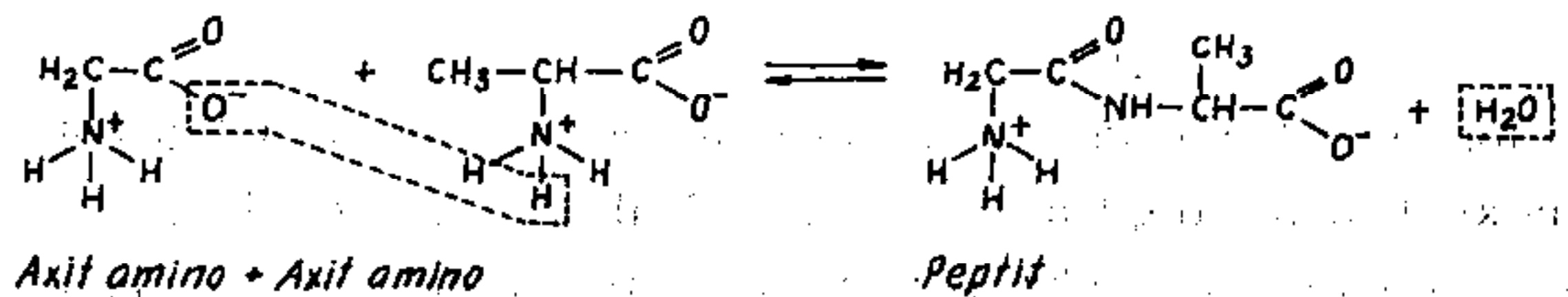
Các nghiên cứu sau này đã chứng minh rằng, nhờ quá trình polyme hóa HCN mà xuất hiện hàng loạt các phân tử sinh học. Quá trình oligo hóa HCN thành tri - hay tetramer, những chất này phản ứng tiếp với các phân tử HCN qua quá trình quang hóa tạo thành adenin.

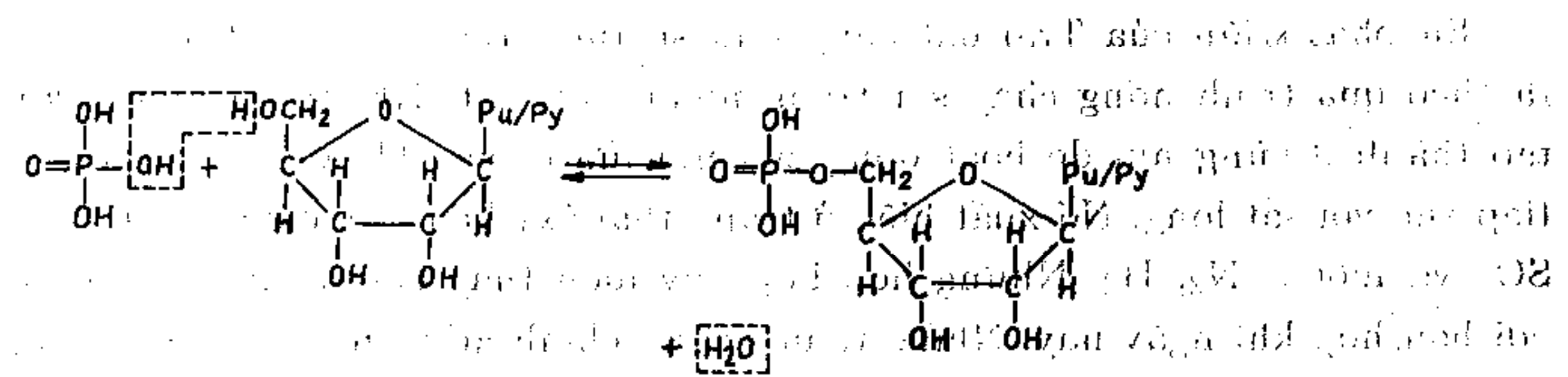


Cơ chế của phản ứng nói trên cho tới nay vẫn chưa được thống nhất.

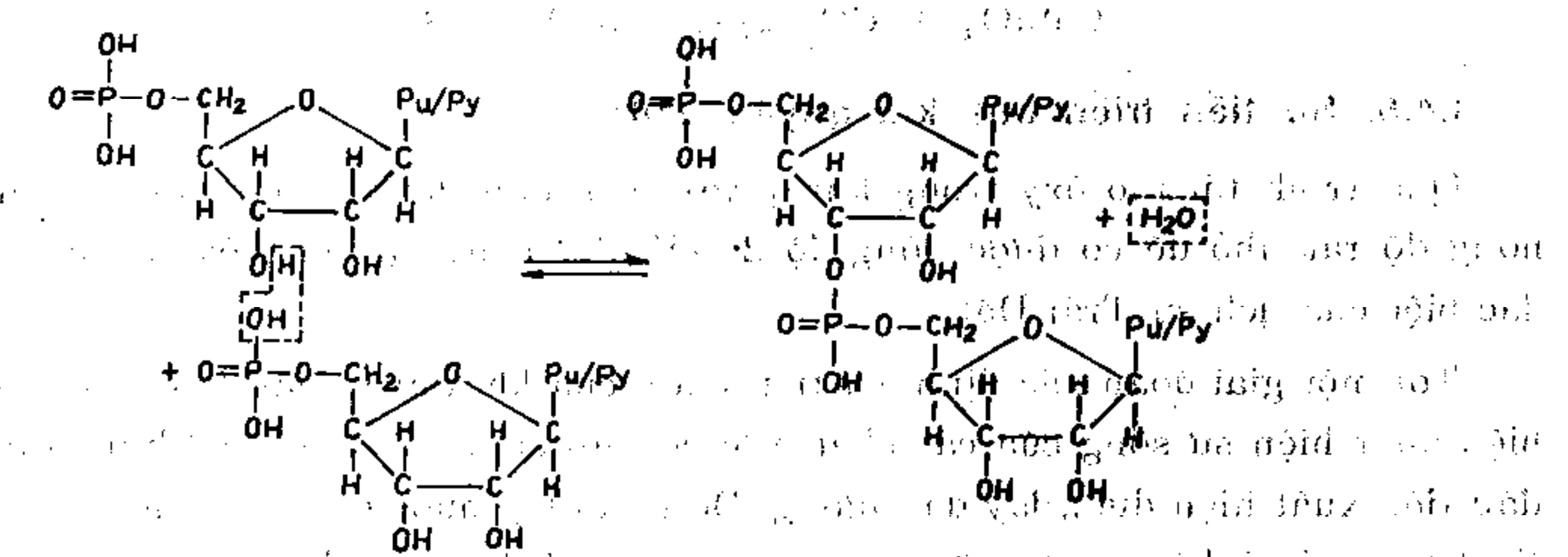
Hầu như tất cả các hợp chất quan trọng trong sinh học đều là những hợp chất đa phân tử. Các aminoaxit là những axit cacbon với amin ở vị trí α và trong các hợp chất hydrôcacbon người ta thấy có nhiều nhóm OH. Điều đó chứng tỏ rằng các phân tử sinh học ở giai đoạn sơ khai đã có xu hướng tạo thành các phân tử phức tạp hơn như việc tạo thành các pôlime đa ngưng tụ hay sản phẩm của các phản ứng dây chuyền...

Trong các phản ứng pôlyme hóa, đa ngưng tụ... thường xuất hiện H_2O và chiều của phản ứng có thể do dư nước mà quay ngược lại. Nếu quá trình ở nhiệt độ cao, nước bị bay hơi và tách khỏi hệ sẽ giúp phản ứng theo chiều thuận nhanh hơn. Ví dụ:

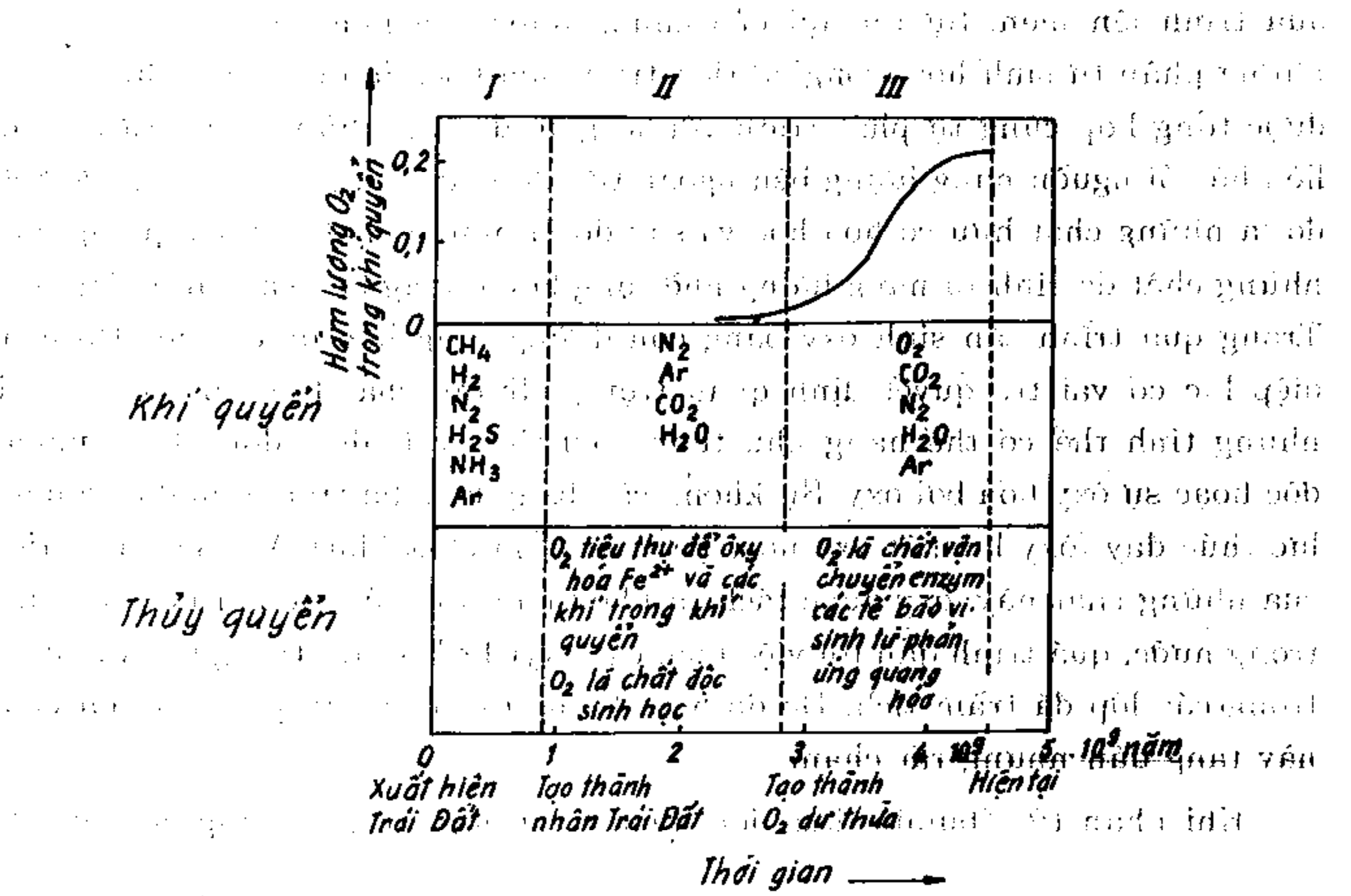




Axit photphoric + Nucleosit \rightleftharpoons **Nucleotid** + H_2O

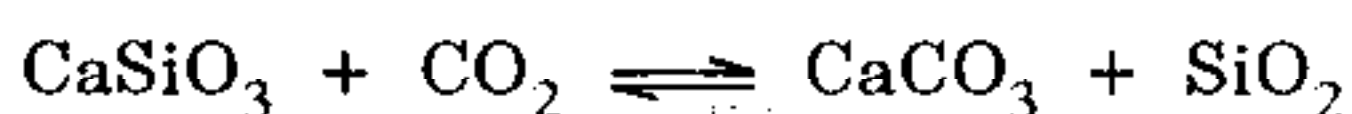


Nucleotid + Nucleotid \rightleftharpoons **Poly nucleotid** + H_2O



Hình 1-4. Những bước chủ yếu trong giai đoạn phát triển khí quyển và thủy quyển [3]

Sự phát triển của Trái đất cũng như sự tiến triển của hóa học đã diễn ra theo quá trình nóng chảy sắt trong nhân Trái đất. Nhưng có những khí tạo thành ở vùng núi do hoạt động của núi lửa đi vào khí quyển lại không tiếp xúc với sắt lỏng. Nó xuất hiện ở trạng thái ôxy hóa cao, chứa H_2O , CO_2 , SO_2 và một ít N_2 , H_2 . Những hỗn hợp này luôn thay đổi và khác nhiều so với hỗn hợp khí ngày nay. Nhiều thành phần chính kể trên chỉ tồn tại trong khí quyển một thời gian ngắn và sau đó ngưng tụ với nước tạo thành các ôxyt, axit dễ bay hơi rồi tiếp tục phản ứng với đá kiềm của vỏ cứng Trái đất, tạo thành các muối kiềm. Ví dụ:



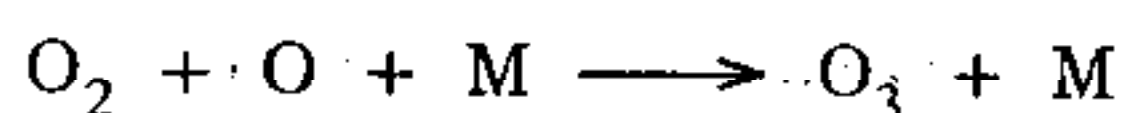
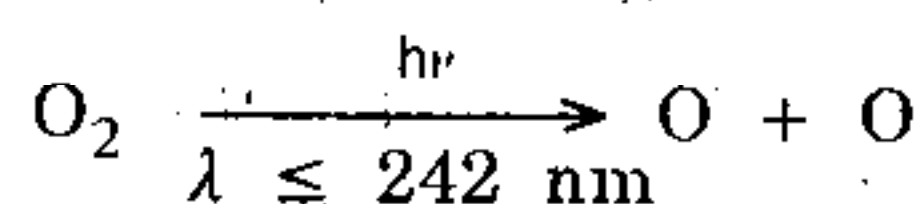
1.4.5. Sự tiến triển của khí quyển [10]

Quá trình tái tạo ôxy trong khí quyển của Trái đất từ thời tiền sử với nồng độ rất nhỏ để có được nồng độ 21%V như ngày nay là một giai đoạn đặc biệt của lịch sử Trái Đất.

Tới một giai đoạn xác định, sự tiến triển của khí quyển gắn liền với dấu hiệu xuất hiện sự sống của các chất hữu cơ hữu sinh. Chất hữu cơ hữu sinh đầu tiên xuất hiện dưới đáy đại dương. Đó là do lớp nước có tác dụng lọc các tia tử ngoại và hầu như chứa các nguyên sinh dị bào kỵ khí là những chất có thể sinh ra năng lượng cho các hoạt động sống khi không có mặt ôxy nhờ quá trình lên men. Sự tồn tại của chúng được gắn liền với việc xuất hiện những phân tử sinh học trong sự tiến triển hóa học. Sau đó, các chất hữu cơ được tổng hợp cũng tự phát triển với sự giúp đỡ của những phân tử có mối liên hệ với nguồn năng lượng bên ngoài, từ đơn giản đến phức tạp. Trước hết, đó là những chất hữu cơ hóa học và sau đó là những chất hữu cơ quang học, những chất đã sinh ra năng lượng nhờ tổng hợp quang học và giải phóng ôxy. Trong quá trình sản sinh ôxy bằng con đường tổng hợp quang học thì chất diệp lục có vai trò quyết định quan trọng. Những chất hữu cơ tạo men từ những tinh thể có thể năng khử tương đối thấp rất nhạy đối với sự nhiễm độc hoặc sự ôxy hóa bởi ôxy. Sự không cân bằng hóa địa trên Trái đất là động lực thúc đẩy (ôxy là chất ôxy hóa, Fe^{2+} và S^{2-} là chất khử). Với sự phát triển của những chất này, ôxy được tách ra nhờ phản ứng với các ion Fe^{2+} hòa tan trong nước, quá trình dẫn tới việc tách các ôxyt Fe^{3+} (nằm trong đá) và silicat trong các lớp đá trầm tích. Do đó hàm lượng ôxy của khí quyển ở giai đoạn này tăng dần nhưng rất chậm.

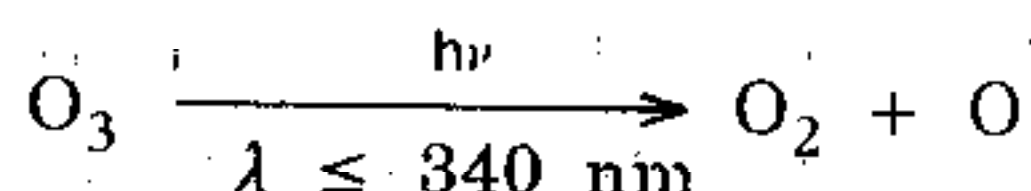
Khi phân tử albumin đầu tiên được tổng hợp, đó là những chất có thể

trao đổi oxy sinh ra ở các vị trí nằm trong cấu tạo của chúng thì chu kỳ thứ 3 của sự tiến triển Trái đất bắt đầu. Các chất hữu cơ hữu sinh phát triển nhanh, trước hết ở trong các đại dương. Ôxyt Fe^{2+} được oxy hóa với một khối lượng lớn. Hàm lượng oxy trong khí quyển tăng liên tục và đạt khoảng 1% hàm lượng oxy trong khí quyển ngày nay. Ở giai đoạn này, phần lớn oxy được sử dụng để liên kết với các chất có tính khử trong khí quyển và trong vỏ cứng của Trái đất. Lượng oxy phân tử tạo thành trong quá trình tiến triển của Trái đất theo con đường quang hóa ước chừng $29,0 \cdot 10^9$ Mt. Nếu so sánh với trữ lượng oxy hiện nay trên toàn cầu ($1,3 \cdot 10^9$ Mt) có thể thấy rằng 95% tổng lượng oxy đã được sử dụng cho quá trình oxy hóa, chủ yếu tạo sunfat từ sunfit và các liên kết Fe^{3+} từ Fe^{2+} . Cùng với quá trình này còn có sự tạo thành oxy nguyên tử và ôzôn là do phản ứng quang hóa của phân tử oxy:



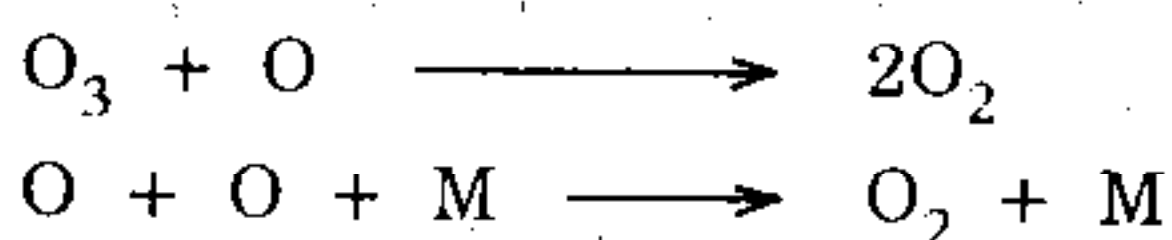
Trong đó M là một phân tử nhận năng lượng giải phóng để ngăn cản quá trình phân ly của ôzôn.

Ngày nay hầu như không thể tìm thấy ở gần bề mặt Trái đất một dạng tạo thành ôzôn như mô tả ở trên vì một phần đáng kể các tia năng lượng Mặt trời ($\lambda \leq 340 \text{ nm}$) đã bị hấp thụ bởi lượng ôzôn của lớp trên của khí quyển (tầng bình lưu) theo cơ chế sau:



Nguyên tử oxy lại kết hợp với O_2 tạo thành O_3 , ở đó M hấp thụ năng lượng sinh ra. Đó là năng lượng làm nóng lớp khí quyển này. Cả hai phản ứng sau vừa nói trên diễn tả một phần của phản ứng dây chuyền, quá trình phân ly quang học của oxy phân tử.

Sự kết thúc của dây chuyền có thể diễn ra phù hợp với các phương trình sau:



Các phản ứng này diễn ra rất chậm vì nồng độ của oxy nguyên tử và ôzôn trong khí quyển tương đối thấp.

Trước khi có sự xuất hiện của tầng ôzôn thì các tia tử ngoại tràn đầy bề mặt Trái đất, do đó tồn tại một nguồn năng lượng cao. Năng lượng của một photon có bước sóng $\lambda = 220 \text{ nm}$ chứa $9,03 \cdot 10^{-9} \text{ J}$ và năng lượng dùng để phân hủy các liên kết hóa học thì nhỏ hơn ($7 \cdot 10^{-19} \text{ J}$), do đó các chất hữu cơ xuất hiện chỉ có thể tồn tại trong môi trường nước. Khi tầng ôzôn hình thành, các tia tử ngoại bị hấp thụ và tốc độ sinh ra oxy tăng lên do việc tạo thành các chất hữu cơ quang học trên mặt đất và trong đại dương tăng lên rất nhiều. Hàm lượng oxy trong khí quyển Trái đất tăng dần và đạt tới giá trị như ngày nay.

Tổng hợp quang học mô tả một quá trình thuận nghịch quen biết trong đó các hydrôcacbua được sử dụng như là chất mang năng lượng cho các sinh vật và oxy thì cần cho quá trình hô hấp và phân huỷ hiếu khí. Kết quả của những phản ứng này lại sinh ra các chất tham gia phản ứng tổng hợp quang hóa như CO_2 và H_2O , chỉ một phần nhỏ các hợp chất hữu cơ của cacbon không bị oxy hóa và tách khỏi vòng tuần hoàn. Những chất này đi vào các sinh vật biển vì ở đáy biển có ít oxy để thực hiện quá trình phân huỷ sinh vật.

1.5. QUÁ TRÌNH TIẾN TRIỂN CỦA SỰ SỐNG TRÊN TRÁI ĐẤT

Bản chất sống là hệ thống các phần nguyên tử có khả năng tái sản xuất và phát sinh một cách chọn lựa trong môi trường. Về ý nghĩa nhiệt động thì bản chất sống là một dạng đặc biệt của hệ thống mở cấu trúc phân tán, có thể tồn tại cân bằng nhiệt động và được đánh giá qua trạng thái động có trật tự cao. Đối với sự xuất hiện của sự sống có rất nhiều giả thuyết được đưa ra dựa trên sự tiến triển của Trái đất.

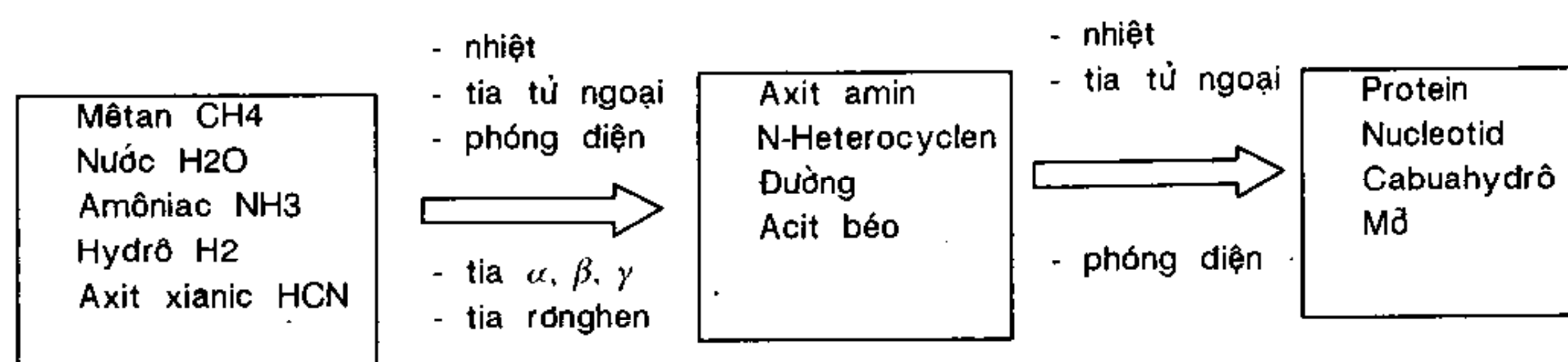
Thế giới sinh học ngày nay của chúng ta là kết quả của một sự tiến triển kéo dài hơn 4 tỉ năm. Con đường từ một đơn nguyên tử ($N = 10^0$) qua bậc phân tử ($N = 10^1 \div 10^2$) tới phân tử sinh học ($N = 10^2 \div 10^4$), nguyên tố hệ thống ($N = 10^4 \div 10^6$), tế bào ($N = 10^{10}$) tới sinh vật ($N = 10^{20}$) là rất phức tạp đến mức đáng ngạc nhiên. Rõ ràng tính chất của một sinh vật được tạo nên bởi hàng loạt tính chất các nguyên tử của nó.

Sự tiến triển của sự sống có thể phân thành bốn giai đoạn:

- Tiến triển hóa học
- Tiến triển tiền sinh học
- Tiến triển sinh học
- Tiến triển xã hội

Tiến triển hóa học của sự sống là quá trình hình thành các phân tử phức tạp, các phân tử đơn sinh và các phân tử đa sinh đều được sinh ra từ các vật thể đơn giản của thời kỳ tiền khí quyển hoặc thời kỳ tiền thủy quyển xa xưa theo hướng liên kết hóa học qua việc sử dụng nguồn năng lượng xuất hiện trên Trái đất trước kia.

Sơ đồ dưới đây mô tả các bước của giai đoạn tiến triển hóa học của sự sống:



Tiến triển tiền sinh học là quá trình tự hình thành hệ thống từ các đại phân tử sinh học. Những phân tử sinh học quan trọng nhất là những axit nucleic khác nhau và protein. Các axit nucleic tổng hợp được hình thành từ rất nhiều các hạt nhân khác nhau như: axit đêôxyribônuclein (DNA) và axit ribônuclein (RNA) ở trong trạng thái tích lũy thông tin, chuyển giao và điều khiển sự tổng hợp của prôtêin. Những prôtêin hình thành từ nhiều nhất là 20 axit amin có vai trò như chất mang có tính chất và cấu trúc sinh học quyết định. Những chất này thể hiện những hoạt động đặc trưng cho bản chất sự sống.

Tiến triển sinh học là quá trình phát triển đa dạng của bản chất sự sống tồn tại trên Trái đất. Nó bắt đầu từ sự phát triển của các vi khuẩn vô cơ, vi khuẩn tổng hợp quang học, vi khuẩn xyano, vi khuẩn hiếu khí rồi tiếp tục đến sự xuất hiện của tảo đơn bào, tảo đa bào...

Tiến triển xã hội là sự tiến triển của con người từ động vật đến xã hội loài người ngày nay, được đánh dấu bằng sự phát triển của từng thời kỳ của Trái đất cùng với quá trình trao đổi năng lượng di thể trong khoảng $3,9.10^9$ năm. Trong quá trình tiến triển xã hội, nhận thức của con người cũng như của xã hội loài người đối với môi trường chịu ảnh hưởng rất lớn bởi sự tiến triển của hoá học, sinh học và tiến dần tới một xã hội ngày càng văn minh hơn.

Hóa học của khí quyển

II.1. CẤU TRÚC VÀ THÀNH PHẦN CỦA KHÍ QUYỂN

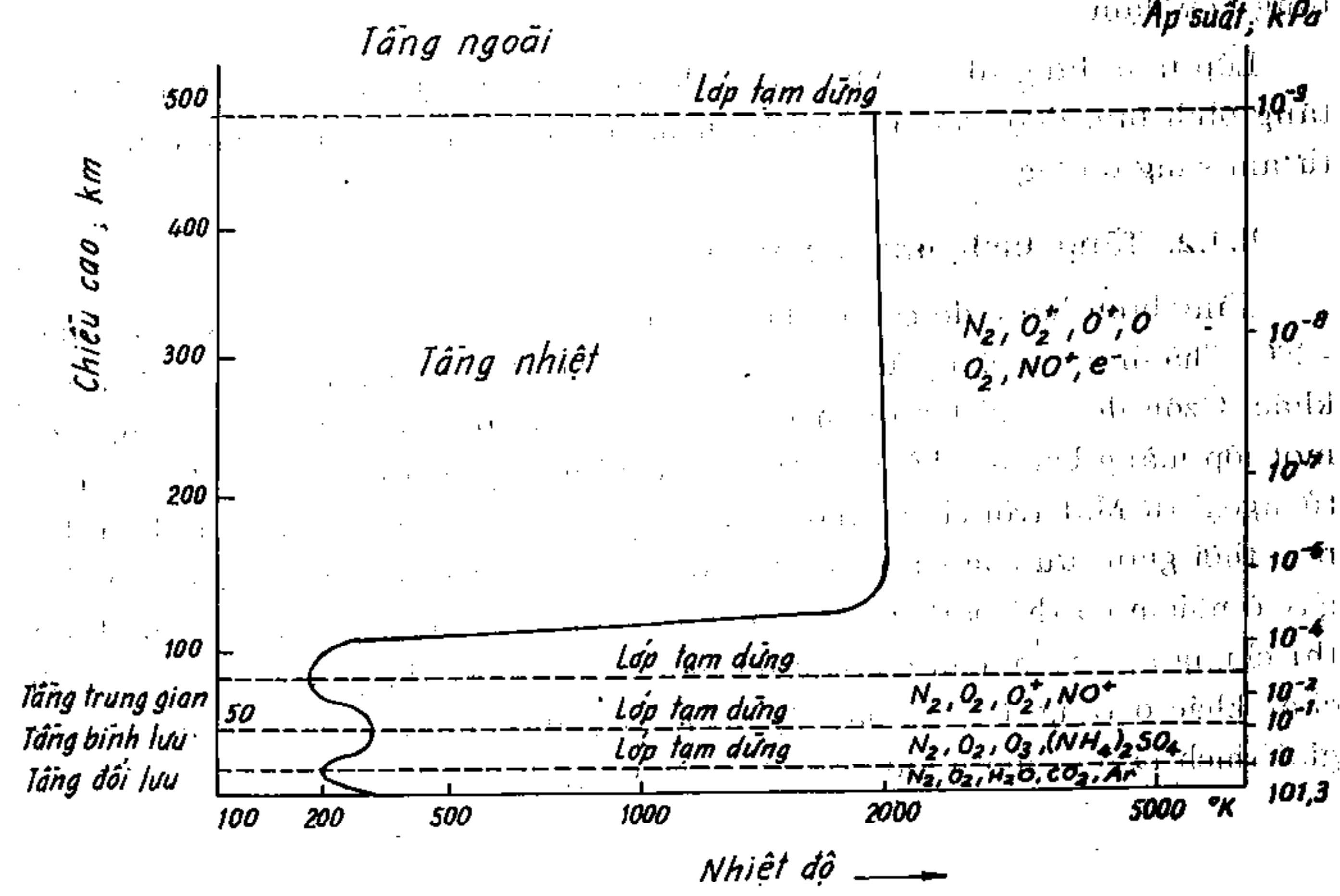
Khí quyển là lớp vỏ khí bao quanh Trái đất được cấu tạo bởi nhiều hợp chất khác nhau. Trong khí quyển có khoảng 50 hợp chất hóa học được tạo nên bởi hàng loạt các phản ứng cân bằng với nhau. Thành phần và hàm lượng các chất này tùy thuộc vào điều kiện địa lý, khí hậu và phân bố theo chiều cao kể từ bề mặt đất trở lên. Càng lên cao áp suất càng giảm, ở độ cao 100 km, áp suất khí quyển chỉ bằng một phần triệu áp suất ở bề mặt Trái đất.

Cấu trúc của khí quyển có thể chia thành hai phần:

Phần trong gồm: tầng đối lưu, tầng bình lưu, tầng trung gian và tầng nhiệt (tầng ion).

Phần ngoài chính là tầng điện ly.

Các tầng được phân cách bởi những lớp mỏng gọi là lớp tạm dừng.



Hình II-1. Cấu trúc của khí quyển

Mỗi tầng của khí quyển được đặc trưng bởi mức xác định của nhiệt độ và áp suất với những đặc điểm riêng biệt của những hiện tượng vật lý, hóa học... Hình II-1 mô tả cấu trúc của khí quyển theo độ cao và các đặc điểm về nhiệt độ, áp suất ở mỗi tầng của nó:

Sau đây chúng ta sẽ xem xét đặc điểm của các tầng khí quyển đó.

II.1.1. Tầng đối lưu (troposphere)

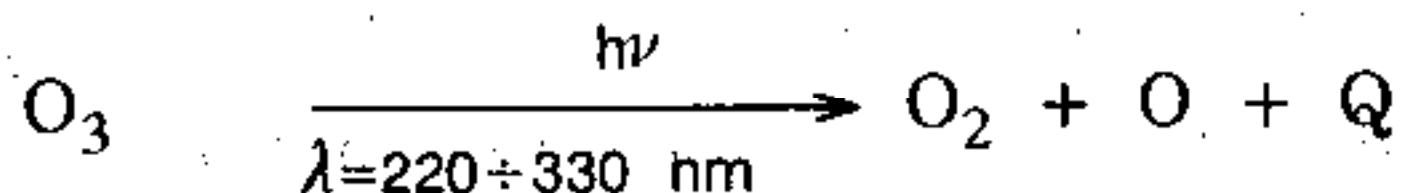
Tầng đối lưu chiếm khoảng 70% khối lượng khí quyển, ở độ cao từ 0 đến 11 km kể từ mặt đất, nhiệt độ thay đổi từ $+40^{\circ}\text{C}$ tới -50°C . Tầng này quyết định khí hậu của Trái đất với thành phần chủ yếu là N_2 , O_2 , CO_2 và hơi nước. Trong tầng này có sự xáo trộn dòng hỗn hợp và những đám mây hơi nước do sự chênh lệch nhiệt độ ở các vùng khác nhau và do các dòng khí chuyển động theo cả chiều thẳng đứng lẫn chiều ngang. Thành phần nước trong khí quyển tuân theo vòng tuần hoàn nước trong tự nhiên. Các chất ô nhiễm sinh ra do hoạt động của tự nhiên và con người cũng dễ dàng bị xáo trộn để pha loãng hoặc biến đổi trong tầng đối lưu này. Nhiệt độ khí quyển ở gần mặt đất nóng do sự phát nhiệt của Trái đất, ở đỉnh tầng đối lưu là lạnh hơn cả (-50°C).

Thành phần khí quyển ở phần gần mực nước biển chính là thành phần không khí quanh ta, gần 78,9% N_2 , 20,94% O_2 , 0,93% Ar, 0,03% CO_2 và vết của một số nguyên tố, hợp chất khác (bảng II.1). Phản ứng quan trọng trong tầng đối lưu là phản ứng tổng hợp quang hóa và phản ứng cố định nitơ để tổng hợp đạm.

Lớp tạm dừng (dao động trong khoảng 1 km) ngăn cách tầng đối lưu và tầng bình lưu, được đánh dấu bởi sự nghịch chuyển của biến thiên nhiệt độ từ âm sang dương.

II.1.2. Tầng bình lưu (stratosphere)

Tầng bình lưu ở độ cao từ 11 đến 50 km, nhiệt độ thay đổi từ -56°C đến -2°C . Thành phần chủ yếu của tầng này là O_3 , N_2 , O_2 và một số gốc hóa học khác. Ôzôn đóng vai trò quan trọng trong tầng bình lưu, nó hoạt động như một lớp màng bao bọc bảo vệ Trái đất khỏi những ảnh hưởng độc hại của tia tử ngoại từ Mặt trời chiếu xuống. Vì sự xáo trộn chậm chạp ở tầng bình lưu nên thời gian lưu của các phân tử hóa học ở vùng này khá lâu. Nếu có chất gây ô nhiễm có thể bằng cách nào đó đi tới hoặc được đưa vào tầng bình lưu thì chúng sẽ gây nhiễm độc lâu dài nếu so sánh tác động của chúng với các chất khác ở tầng đối lưu dày đặc. Sự tăng nhiệt độ ở tầng bình lưu có thể giải thích là do ôzôn ở đây hấp thụ tia tử ngoại và tỏa nhiệt:



Phản ứng chủ yếu ở tầng bình lưu là các phản ứng quang hóa của O_3 , O_2 , NO , NO_2 , H_2O ... sinh ra các gốc hóa học hoạt hóa, tiếp tục tham gia các phản ứng hóa học.

II.1.3. Tầng trung gian (mesosphere)

Tầng trung gian ở độ cao từ 50 đến 85 km, nhiệt độ thay đổi từ -2 đến -92°C . Tầng này cũng ngăn cách với tầng bình lưu bởi một lớp tạm dừng đánh dấu bởi sự biến thiên nhiệt độ từ dương sang âm, nghĩa là ở tầng này nhiệt độ giảm theo chiều tăng của độ cao. Điều này có thể do khả năng hấp thụ tia tử ngoại của các phân tử ôzôn giảm và ở mức độ thấp. Thành phần các chất chủ yếu ở tầng này gồm O_2^+ , NO^+ , O^+ và N_2 .

II.1.4. Tầng nhiệt (thermosphere)

Tầng nhiệt hay còn gọi là tầng ion, ở độ cao từ 85 đến 100 km, nhiệt độ tăng từ -92 đến 1200°C . Tại đây, do tác dụng của bức xạ mặt trời, nhiều phản ứng hóa học xảy ra với ôxy, ôzôn, nitơ, ôxyt nitơ, hơi nước, CO_2 ... chúng bị phân tách thành nguyên tử và sau đó ion hóa thành các ion O_2^+ , O^+ , O , NO^+ , e^- , CO_3^{-2} , NO_2^- , NO_3^- ... và nhiều hạt bị ion hóa phản xạ sóng điện từ sau khi hấp thụ tia mặt trời ở vùng tử ngoại xa xôi.

II.1.5. Tầng điện ly hay tầng ngoài (exosphere)

Tầng điện ly bao quanh Trái đất ở độ cao lớn hơn 800 km. Ở tầng này có mặt các ion ôxy O^+ (< 1500 km), heli He^+ (< 1500 km), và hydro H^+ (> 1500 km). Một phần hydro (khoảng vài nghìn tấn/ năm) có thể được tách ra và đi vào vũ trụ. Mặt khác, các dòng plasma do Mặt Trời thải ra và bụi vũ trụ ($\approx 2 \text{ g/km}^3$) cũng đi vào khí quyển Trái Đất. Nhiệt độ ở tầng này tăng rất nhanh, tới khoảng 1700°C .

Giới hạn trên của khí quyển và đoạn chuyển tiếp vào vũ trụ rất khó xác định, cho tới nay người ta mới ước đoán khoảng 1000 km.

II.2. THÀNH PHẦN CỦA KHÍ QUYỂN

Lớp khí quyển bao quanh Trái đất là môi trường để truyền bức xạ Mặt trời vào Trái đất như bức xạ hồng ngoại, tử ngoại, röntgen và tia gamma. Phần lớn bức xạ này nằm trong khoảng bước sóng $200 - 2000 \text{ nm}$. Một nửa số tia bức xạ có bước sóng $380 - 870 \text{ nm}$ là những tia mà mắt người có thể nhìn thấy được. Trong tổng số năng lượng Mặt trời đi tới được khí quyển

Trái Đất thì 24,5% bị khí quyển hấp thụ, 30,5% bị phản xạ bởi mây và bề mặt Trái Đất, quay trở lại vũ trụ, còn 45% tới bề mặt Trái Đất, để đốt nóng không khí, sưởi ấm mặt đất, tham gia vào quá trình quang hợp, làm bốc hơi nước và bị các sinh vật hấp thụ. Ngoài ra, 96% bức xạ năng lượng sóng dài được chuyển tới bề mặt Trái đất và phản xạ khỏi bề mặt Trái đất cũng ở dạng sóng dài.

Biến thiên nhiệt độ của khí quyển được xác định bởi tác động của các phân tử với các phổ tia Mặt trời. Tia tử ngoại sóng ngắn ($\lambda < 175 \text{ nm}$) được hấp thụ ở tầng nhiệt và tại đó nó được sử dụng để ion hóa các thành phần khí. Tia tử ngoại ($75 < \lambda < 242 \text{ nm}$) được hấp thụ để hoạt hóa các phân tử nitơ và phân ly quang hóa phân tử oxy ở tầng giữa, tiếp theo đó tạo thành ôzôn. Vì ôzôn được hấp thụ ở vùng phổ có bước sóng $\lambda = 210-340 \text{ nm}$ (hấp thụ cực đại ở $\lambda = 255 \text{ nm}$), kết quả là tầng bình lưu và tầng giữa được đốt nóng đạt cực đại ở lớp tam dừng giữa hai tầng và gần xấp xỉ bằng nhiệt độ bề mặt Trái đất.

Mặc dù có nhiều quá trình hóa lý xảy ra trong khí quyển nhưng thành phần không khí gần bề mặt Trái đất về cơ bản vẫn không đổi.

Thành phần khí quyển sạch khô chưa bị ô nhiễm gồm những chất cơ bản như trong bảng II.1.

Bên cạnh những thành phần chính trong khí quyển (chủ yếu xét tới tầng đối lưu) như N_2 , O_2 , CO_2 và Ar là hàng loạt các thành phần vết, chiếm 0,002% thể tích. Khối lượng phần mol của không khí khô là 28,97. Không khí bão hòa hơi nước ở 20°C chứa $7,3 \text{ gH}_2\text{O/m}^3$. Hàm lượng nước của phân khí quyển phía dưới tùy theo vị trí địa lý mà dao động từ 10,5 đến 15 g/kg . Những thay đổi có tính địa phương và thời gian của thành phần khí quyển là kết quả của các quá trình tự nhiên (núi lửa, thiên tai) và nhân tạo (sản xuất năng lượng, công nghiệp). Do việc sản xuất năng lượng nhân tạo mà hàm lượng CO_2 của khí quyển trong vòng 100 năm nay đã tăng từ 0,029% thể tích lên 0,035% thể tích, điều này cũng tương tự như đối với CO, các hợp chất nitơ và lưu huỳnh.

Những biến đổi hóa học hoặc quang hóa, các quá trình vận chuyển và phân tán hay tích tụ có ý nghĩa đáng kể đối với việc tách các chất hóa học ra khỏi một vùng khí quyển. Quá trình tích tụ có thể xảy ra theo ba cách:

- Lắng (đối với hạt có đường kính $d_p > 10 \mu\text{m}$);
- Tích tụ khô (hấp phụ hoặc hấp thụ khí hoặc hơi bởi các pha rắn hoặc lỏng trên bề mặt Trái đất như thực vật, đất, nước,...)
- Tích tụ ướt (mưa rơi, màng chứa khí và hơi, sau đó là kết tủa) hoặc rửa (rửa có lẫn khí và do mưa rơi xuống rồi kết tủa).

Bảng II.1. Thành phần khí quyển

Thành phần	Nồng độ, % thể tích	Tổng lượng, T	Thời gian lưu ở tầng đối lưu, năm
N ₂	78,082	$3,9 \cdot 10^9$	6000000
O ₂	20,947	$1,2 \cdot 10^9$	4500
Ar	$9,34 \cdot 10^{-1}$	$6,7 \cdot 10^7$	
CO ₂	$3,50 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^6$	2...4
Ne	$1,82 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^4$	
He	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^3$	
CH ₄	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^3$	7
Kr	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^4$	
H ₂	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^2$	
N ₂ O	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^3$	200
CO	$1 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^2$	0,2
O ₃	$4 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^2$ *	0,0005-0,1
NO ₂	$2 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^2$	0,002
NH ₃	$6 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^1$	0,01-0,1
SO ₂	$2 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^1$	0,01
C ₂ H ₆	$7 \cdot 10^{-8}$	3,8	0,2
CH ₃ Cl	$5 \cdot 10^{-8}$	4,5	
C ₂ H ₄	$2 \cdot 10^{-8}$	1,0	0,005
CCl ₄	$1 \cdot 10^{-8}$	2,8	10
FCCl ₃	$1 \cdot 10^{-8}$	2,4	50
F ₂ CCl ₂	$1 \cdot 10^{-8}$	2,2	100
H ₂ O		$1,3 \cdot 10^7$	0,03

* 5-10% tổng lượng Ôzôn trong khí quyển

Ngoài ra có một thành phần quan trọng khác trong khí quyển, đó là các cấu tử không phải dạng khí mà là hạt lơ lửng và bụi. Đường kính của chúng chừng 10^{-6} đến 10^{-1} mm và dao động trong phạm vi rộng từ kích thước phân tử tới các hạt kích thước lớn (lắng nhanh). Các hạt này sinh ra trong các quá trình tự nhiên và nhân tạo. Ước tính khối lượng bụi sinh ra trung bình hàng năm trong khí quyển Trái đất được đưa ra ở bảng II.2 với các phần tử hạt có kích thước $d > 10 \mu\text{m}$. Những chất nhiễm bẩn không phải dạng khí này được thu hồi do lắng hoặc ngưng tụ ở bề mặt Trái đất. Tốc độ lắng phụ thuộc vào đường kính hạt. Bảng II.3 đưa ra tốc độ lắng của các hạt trong không khí tĩnh. Dưới đây là bảng về khối lượng các hạt xuất hiện trong khí quyển (Bảng II.2).

Bảng II.2. Khối lượng các hạt không ở dạng khí xuất hiện trong khí quyển

Nguồn	Khối lượng; T/năm	
	khối lượng (tấn/năm)	thời gian lưu (năm)
Nguồn thiên nhiên		
Đất và các sản phẩm do thời tiết	50-100	10
Bụi ở rừng	3-150	10
Bụi ở biển	300	10
Do hoạt động của núi lửa	25-150	10
Từ các phát xạ dạng khí		10-100
Sunfat từ H ₂ S	130-200	10
(NH ₄) ₂ SO ₄ từ NH ₃	80-270	10
Nitrat từ ôxyt NO _x	60-430	10
Hợp chất cacbua hydro	75-200	10
Tổng lượng	773-2200	10
Nguồn nhân tạo		
Nguồn trực tiếp (khói và bụi v.v...)	10-90	0,1-1
Từ khí thải		10-100
- Sunfat từ SO ₂	130-200	10
- Nitrat từ NO _x	30-35	10
- Cacbua hydro	15-90	10-100
Tổng lượng	185-415	10-100
Tổng	958-2615	10-100

Bảng II.3. Tốc độ lắng của các hạt trong không khí tĩnh
(Khối lượng riêng 1g/cm³ ở 0°C và 0,1MPa)

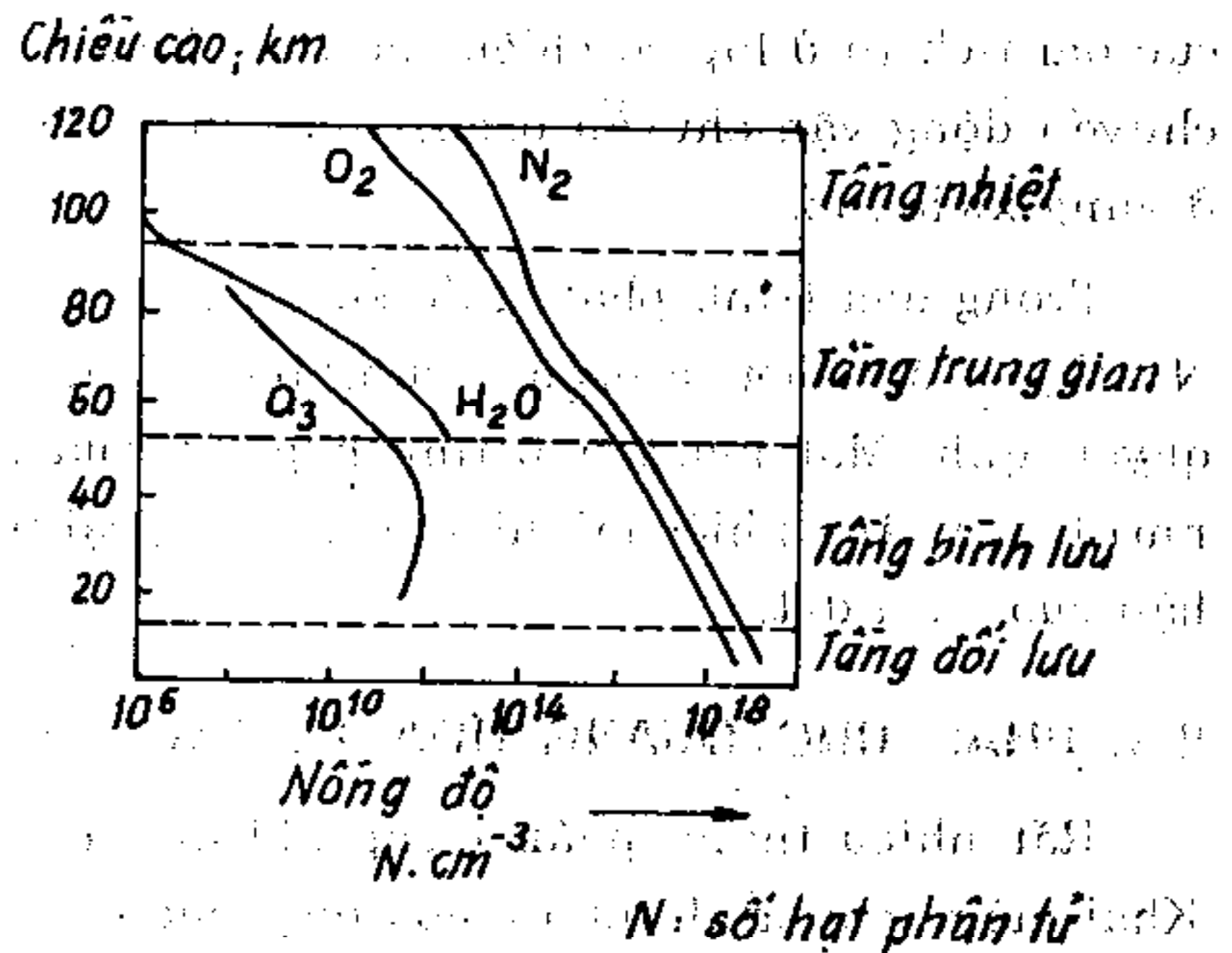
Đường kính hạt, μm	Tốc độ lắng, mm/s
< 0,1	rất nhỏ
0,1	$8 \cdot 10^{-4}$
1	$4 \cdot 10^{-3}$
10	3
100	250

Những hạt có $d = 0,1 \div 1 \mu\text{m}$ có nồng độ cực đại trong lớp khí ở độ cao 18 km so với bề mặt Trái đất. Chúng là một phần của những chất từ thừa sơ khai, sinh ra do hoạt động của núi lửa và chứa các hạt amôn sunfat được tạo thành do ôxy hóa SO₂ trong khí quyển và sau đó được trung hòa bởi NH₃. Thời gian lưu trung bình của các hạt này ở tầng trung gian là 5 ÷ 10 năm, ở tầng bình lưu là 0,5 ÷ 5 năm, lớn hơn thời gian lưu ở tầng

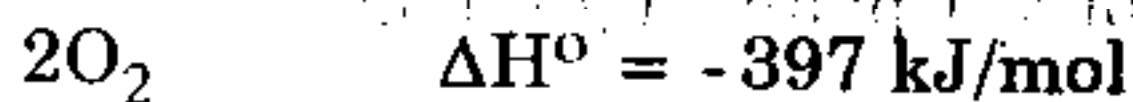
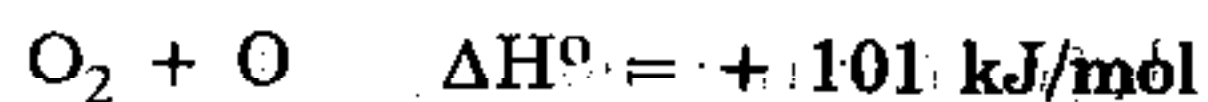
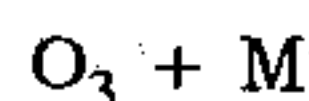
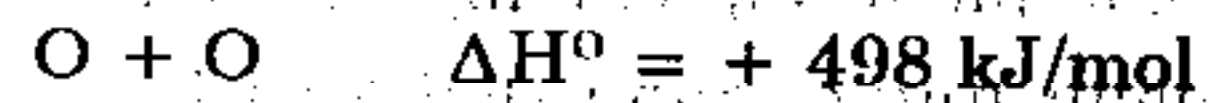
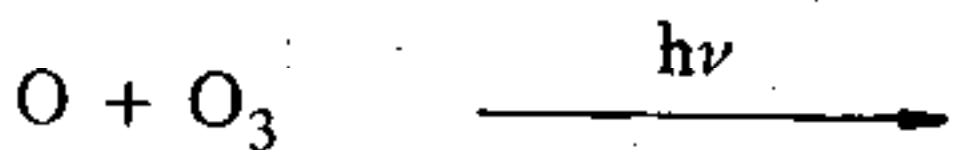
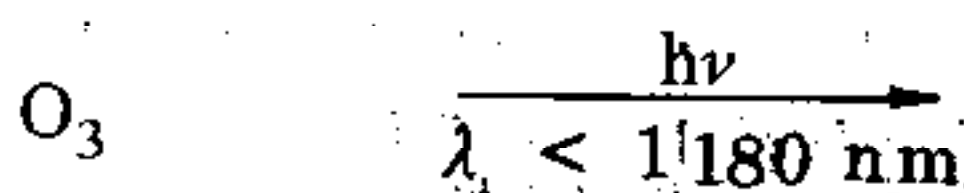
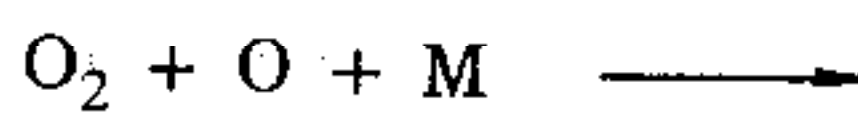
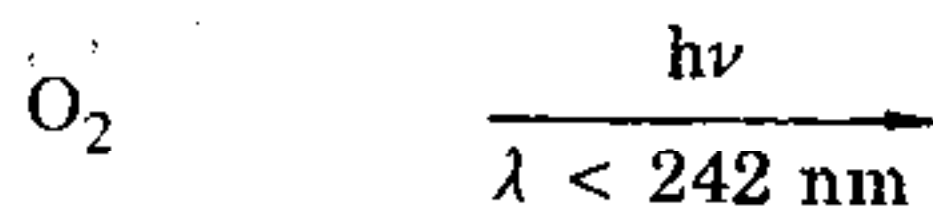
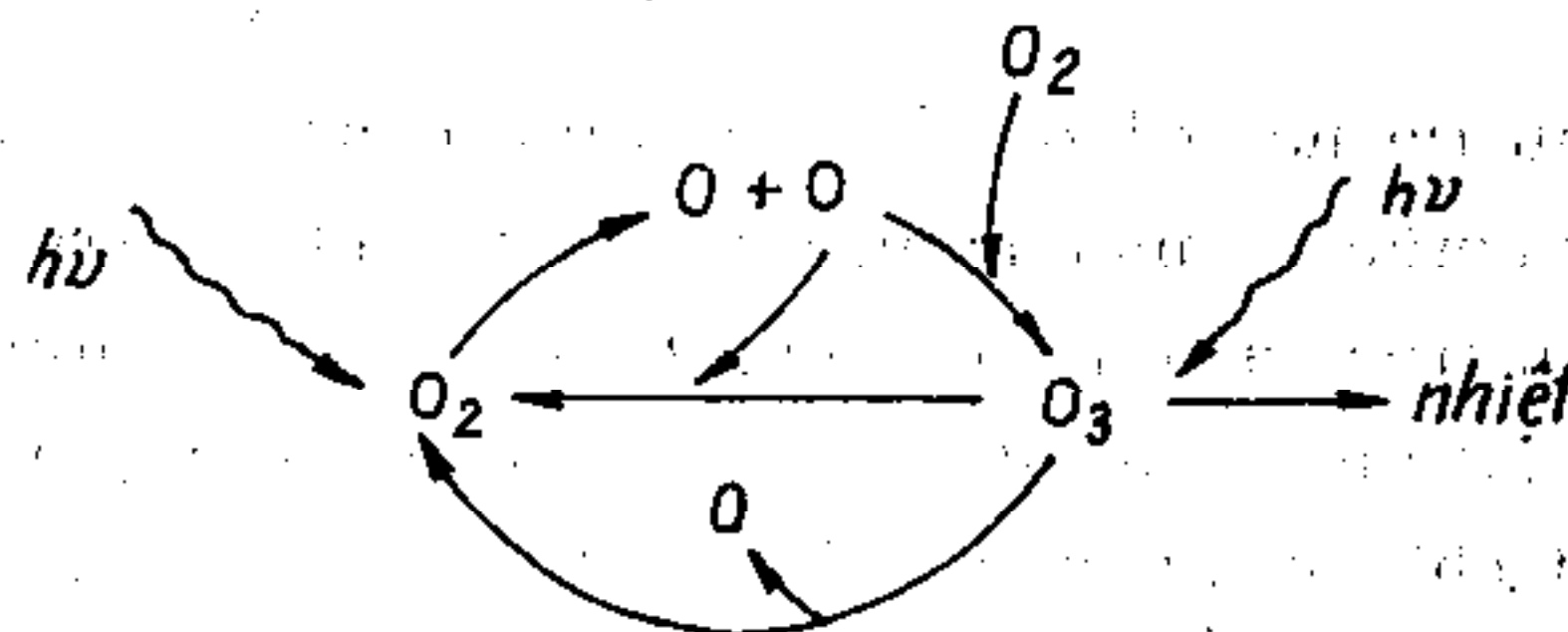
đối lưu 0,01÷ 0,1 năm. Các hạt có đường kính 0,02 tới 10 μm là nguyên nhân tạo nên các vân đục trong khí quyển làm ảnh hưởng tới thời tiết.

Hàm lượng oxy, nitơ, ôzôn và các phân tử nước trong khí quyển cũng thay đổi theo chiều cao (hình II.2).

Nguyên nhân dẫn đến sự biến thiên nồng độ của ôzôn là do phản ứng hợp thành và phân ly quang hóa. Chu kỳ ôzôn trong khí quyển ở dạng đơn giản, bao gồm các phản ứng quang hóa phân hủy ôzôn, oxy và những phản ứng nhiệt giữa nguyên tử oxy với phân tử oxy và ôzôn.



Hình II-2. Biến thiên nồng độ của các thành phần chính trong khí quyển



Sự tạo thành ôzôn gắn liền với sự có mặt của các tia tử ngoại cũng như của một chất có mang năng lượng tham gia phản ứng M nào đó có khả năng nhận năng lượng, nên vùng tạo thành chính của ôzôn là tầng bình lưu phía trên (< 35 km) của vùng nhiệt đới.

Đối với vùng xích đạo thì nồng độ cực đại của ôzôn là ở lớp có chiều cao vào khoảng 25 km so với mặt đất. Ở nơi xa xích đạo, tầng ôzôn có nồng độ cực đại tích tụ ở lớp có chiều cao thấp hơn (15 ÷ 20 km) vì dòng không khí chuyển động vận chuyển ôzôn trong phản ứng quang học ở vùng cực ít hơn ở vùng xích đạo.

Trong quá trình phát triển sự sống trên Trái đất, khả năng hấp thụ của N_2 , O_2 và đặc biệt là ôzôn ở vùng phổ có bước sóng $\lambda < 300$ nm có ý nghĩa quyết định. Mặt khác, nhờ tính hấp thụ của N_2 và O_2 với các tia ($\lambda < 180$ nm) trong tầng nhiệt mà những tia tử ngoại nguy hiểm giảm tác hại lên khí hậu của Trái đất.

II.3. PHẢN ỨNG QUANG HÓA TRONG KHÍ QUYỂN

Rất nhiều thành phần trong khí quyển tham gia phản ứng quang hóa. Khái niệm quá trình quang hóa được hiểu là hàng loạt những phản ứng hóa học xảy ra trong đó năng lượng cần thiết cho phản ứng được chuyển đến nhờ các sóng điện từ (vùng tia tử ngoại hoặc tia nhìn thấy được). Các phân tử và nguyên tử hấp thụ các photon nên chuyển sang trạng thái kích thích, trạng thái này là một hình thái hóa học mới. Về nguyên tắc, hoạt tính phản ứng của chúng cao hơn trạng thái cơ bản ban đầu. Năng lượng tia mang đến phần lớn nằm ở giá trị lớn hơn năng lượng hoạt hóa của phản ứng nhiệt và của phản ứng hóa học.

Quá trình hấp thụ tia năng lượng là quá trình phản ứng của một phân tử hóa học với một photon có một năng lượng xác định và trạng thái kích hoạt quang hóa có cấu trúc xác định rõ ràng. Do đó các phản ứng quang hóa tiến hành thường có sự lựa chọn hơn so với các phản ứng cần năng lượng khác. Vì mỗi liên kết chỉ tồn tại một trạng thái cơ bản nhưng lại có nhiều trạng thái kích hoạt lớn hơn các phản ứng nhiệt thuần túy ở trạng thái cơ bản (các phản ứng chỉ xảy ra thuần túy phản ứng nhiệt cho nên phạm vi của các phản ứng ở trạng thái kích hoạt quang hóa).

Quang hóa sinh thái là một ngành khoa học nghiên cứu quá trình hóa học với sự tham gia của các chất hóa học trong môi trường tự nhiên và được thực hiện trực tiếp hoặc gián tiếp nhờ năng lượng Mặt trời.

Đối với phản ứng quang hóa có một số nguyên tắc cơ bản sau:

- Phản ứng quang hóa chỉ xảy ra với các phân tử có khả năng hấp thụ các photon mà nó gặp.

- Mỗi photon được hấp thụ có thể kích hoạt chỉ với một phân tử duy nhất ở quá trình quang hóa đầu tiên.

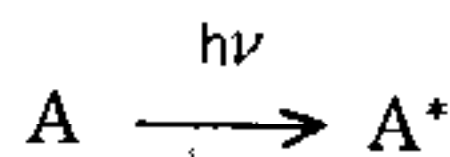
- Các phân tử hấp thụ photon có khả năng hình thành phản ứng nhiệt, phản ứng huỳnh quang hoặc lân tinh, hoặc phân hủy liên kết cũ tạo ra liên kết mới.

Hiệu quả hấp thụ quang hóa được định nghĩa qua mức hấp thụ φ , còn gọi là hiệu ứng photon của một quá trình quang hóa:

$$\varphi = \frac{\text{số phân tử tham gia phản ứng}}{\text{số photon bị hấp thụ}}$$

Các phản ứng quang hóa đóng một vai trò quan trọng trong thành phần khí quyển cũng như trong quá trình ô nhiễm môi trường khí quyển. Những phản ứng này phản ánh tác động của các sóng điện từ lên vật chất.

Bước đầu tiên của các phản ứng này là phân tử hấp thụ photon tạo nên trạng thái kích hoạt:



trong đó:

h - hằng số Planck;

ν - tần số sóng ánh sáng.

$h\nu$ biểu thị photon của ánh sáng.

Tiếp đó phân tử ở trạng thái kích hoạt sẽ tham gia các phản ứng sau:

Tỏa nhiệt: Các phân tử ở trạng thái kích hoạt trả lại năng lượng dư dưới dạng năng lượng nhiệt:



E - năng lượng được giải phóng

Phân tử bị kích thích mất năng lượng dư của mình cho nguyên tử hay phân tử trung gian. Nguyên tử này có khả năng chuyển đổi năng lượng lớn, ngay sau đó lại giải phóng năng lượng dưới dạng nhiệt để trở về trạng thái ban đầu:

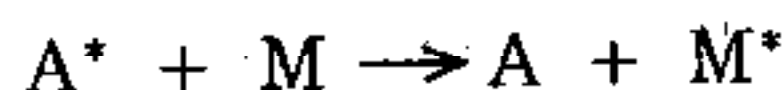


Phát xạ: Năng lượng dư của phân tử bị mất dưới dạng các sóng điện từ. Khi bước sóng của các tia điện từ này nằm trong dải nhìn thấy của quang

phổ thì các phản ứng này được gọi là phản ứng phát quang:



Trao đổi năng lượng liên phân tử: Năng lượng của các phân tử bị kích thích được chuyển cho phân tử khác, làm cho phân tử mới trở nên ở trạng thái bị kích hoạt:



Trao đổi năng lượng nội phân tử: Năng lượng được trao đổi ngay trong phân tử làm biến đổi các phân tử từ trạng thái kích hoạt này sang trạng thái kích hoạt khác:



Ion hóa: Nếu năng lượng do photon cung cấp cho phân tử đủ lớn thì các điện tử không chỉ bị đẩy ra quỹ đạo ngoài mà còn có khả năng bị đẩy ra ngoài phạm vi ảnh hưởng của liên kết phân tử, trở thành các điện tử tự do và biến các phân tử ở trạng thái bị kích hoạt trở thành các ion:

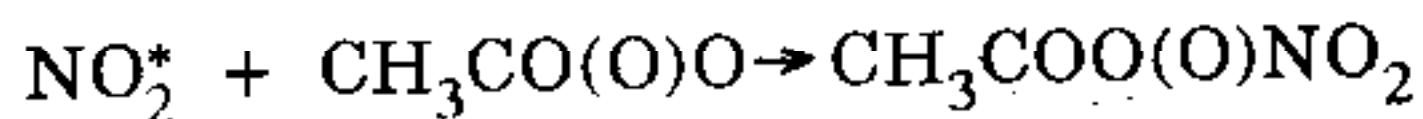


Phản ứng hóa học: Các phân tử bị kích hoạt trở thành các phân tử có hoạt tính cao, rất dễ tham gia vào các phản ứng hóa học, tạo thành các hợp chất mới trong khí quyển. Các phản ứng quang hóa học là các phản ứng quan trọng nhất trong khí quyển và thường có các dạng chủ yếu sau:

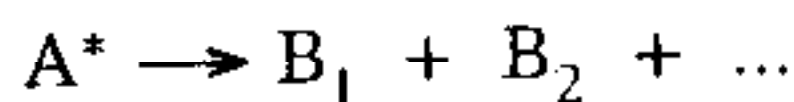
- Liên kết quang hóa: Các phân tử ở trạng thái kích hoạt liên kết với các phân tử khác mà nó gặp, tạo ra các hợp chất mới mà không cần đến sự có mặt của xúc tác hay điều kiện về nhiệt độ, áp suất...



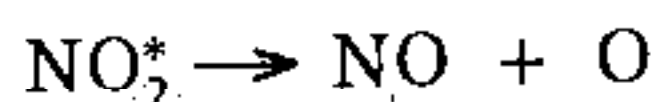
Ví dụ, phản ứng của NO_2 kích hoạt với các chất hữu cơ dễ bay hơi:



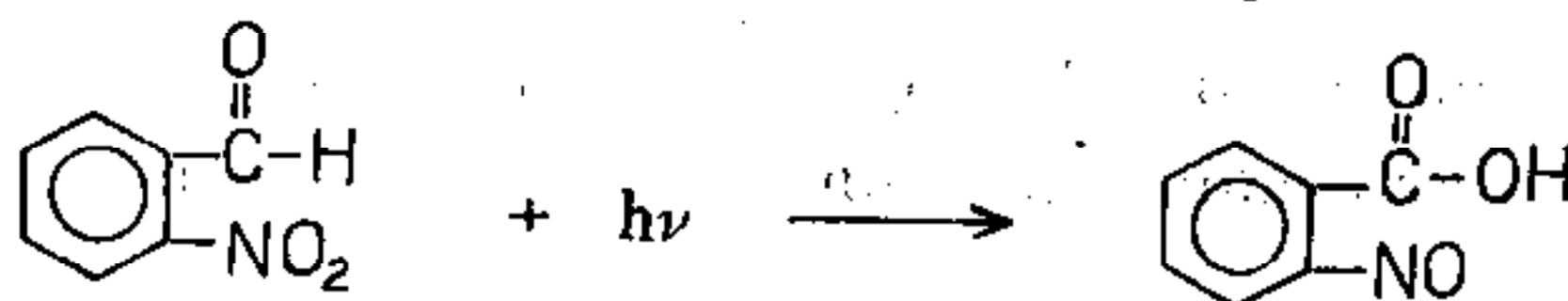
- Phân ly quang hóa: Các phân tử bị kích thích có năng lượng dư lớn hơn năng lượng liên kết hóa học của phân tử sẽ bị phân ly thành các hợp chất mới:



Các phản ứng phân ly quang hóa đóng vai trò rất quan trọng trong khí quyển. Một trong số các phản ứng quan trọng nhất là phản ứng phân ly NO_2 tạo ra ôxy nguyên tử có tính ôxy hóa mạnh:



- Đồng phân tự phát: Năng lượng dư trong các phân tử ở trạng thái kích hoạt làm thay đổi liên kết trong phân tử, tạo ra các đồng phân. Ví dụ o-nitrobenzaldehyt chuyển thành o-nitrozobenzoic axit:



Phản ứng này được ứng dụng trong việc làm xạ quang kế để đo tia điện từ.

Năng lượng của tia nhìn thấy hoặc tia cực tím thường đạt tới giá trị trung bình của liên kết hóa học. Vì vậy khi một phân tử hấp thụ photon ở vùng phổ điện từ này, các liên kết hóa học có thể bị phát vỡ. Nếu biết được năng lượng của một liên kết hóa học nào đó, có thể dự báo được phản ứng quang hóa sẽ xuất hiện từ một bước sóng điện từ xác định nào đó.

Ta biết tốc độ ánh sáng $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ và tính theo công thức sau:

$$c = f\lambda$$

trong đó f là tần số và λ là độ dài bước sóng.

Phương trình Planck mô tả quan hệ giữa tần số của sóng và năng lượng:

$$E = h.f$$

với h là hằng số Planck và có giá trị bằng $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$.

Kết hợp hai phương trình trên ta có:

$$\lambda = \frac{h.c}{E}$$

Với một mol ta sẽ có:

$$\lambda = \frac{N.h.c}{E}$$

trong đó N là số Avogadro và có giá trị bằng $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Ví dụ, nếu biết liên kết O-H có năng lượng liên kết $E = 464 \text{ kJ.mol}^{-1}$ thì năng lượng để phá vỡ liên kết này trong phân tử nước sẽ tương đương với năng lượng của tia điện từ có bước sóng là:

$$\lambda = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \times 6,63 \cdot 10^{-31} \times 3,00 \cdot 10^8}{464 \cdot 10^3} = 2,58 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 258 \text{ nm.}$$

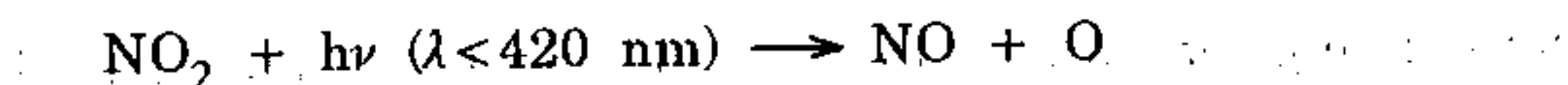
Với bước sóng này tia ánh sáng nằm ở vùng phổ của tia cực tím.

Ở tầng trên của khí quyển, tia tử ngoại với bước sóng $\lambda < 290$ nm sẽ liên quan đến các phản ứng quang hóa. Trong tầng đối lưu, những tia tử ngoại có $\lambda < 400$ nm có thể tham gia phản ứng quang hóa.

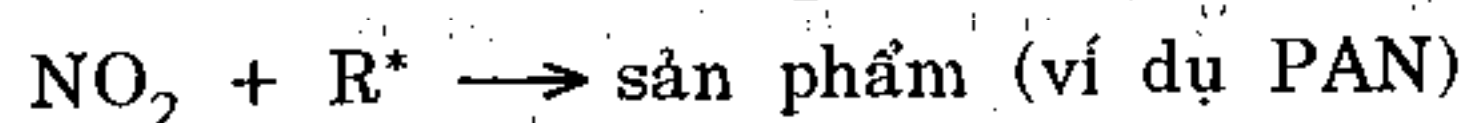
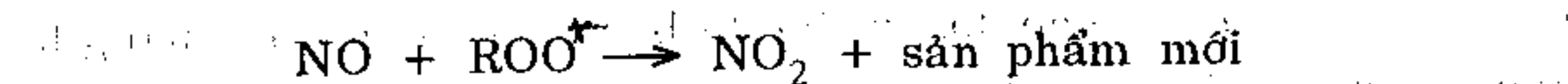
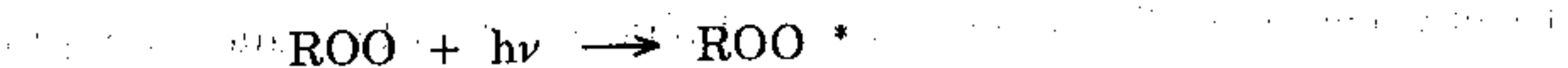
Bảng II.4. cho biết năng lượng liên kết trung bình của một số liên kết hóa học đơn giản với độ dài bước sóng tương ứng có thể tạo nên phản ứng quang hóa.

Các phản ứng quang hóa cơ bản xảy ra trong môi trường bao gồm:

- Phản ứng quang hóa sinh ra ôxy nguyên tử:

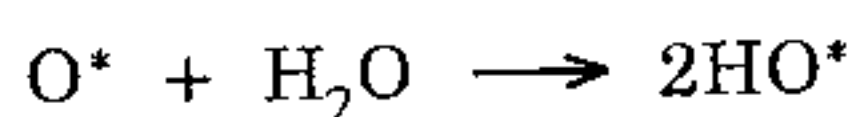


- Các phản ứng dây chuyền, phân nhánh hay ngắt mạch:

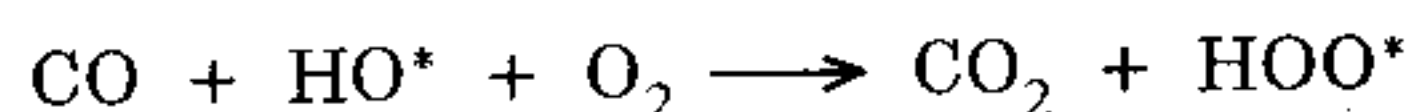
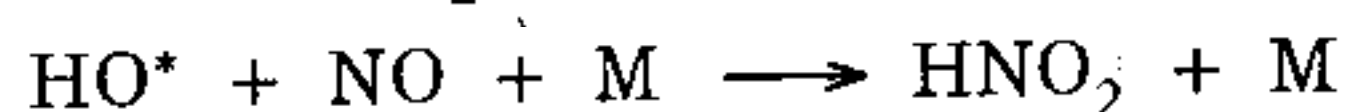


Phương trình phản ứng tạo hợp chất peroxyacetyl nitrat (PAN) sẽ được trình bày chi tiết ở phần sau.

- Phản ứng của nguyên tử ôxy kích hoạt với hơi nước trong không khí, tạo gốc HO^* có hoạt tính cao:

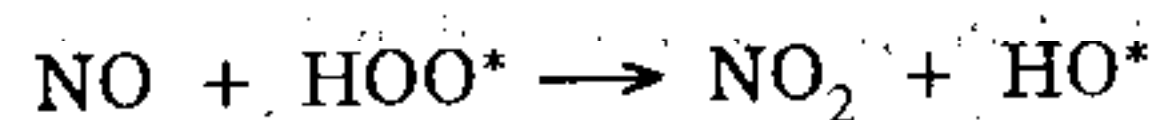


Các gốc HO^* phản ứng rất mạnh với các ôxyt á kim trong khí quyển:

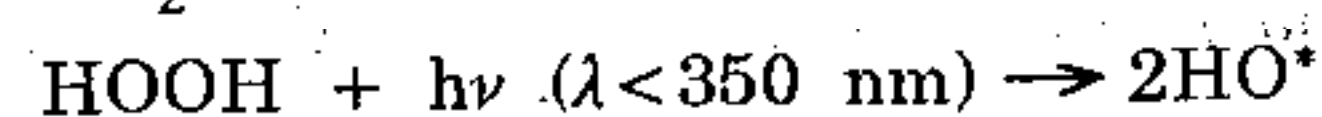
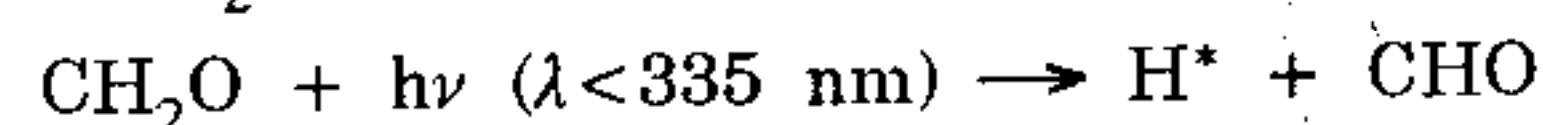
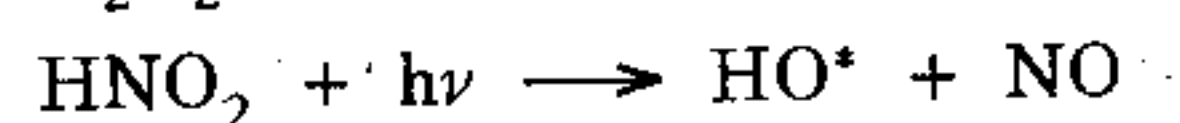
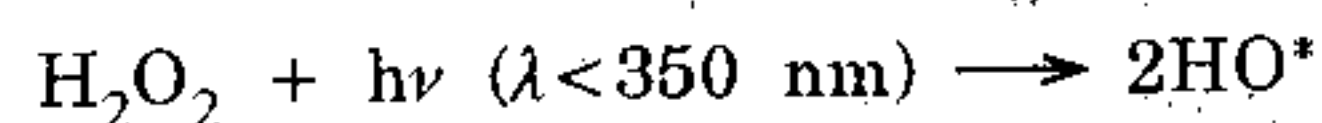


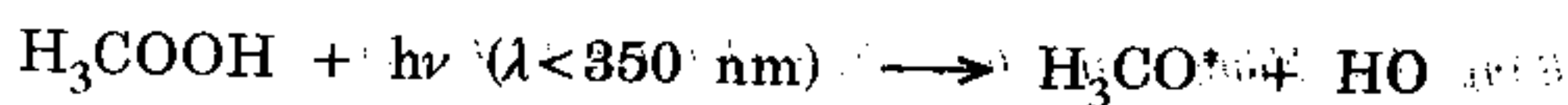
Phản ứng trên là phản ứng rất quan trọng trong quá trình giảm nồng độ CO có trong khí quyển.

Gốc hoạt hóa hydroperoxyl HOO^* có thể quay lại trạng thái hydro peroxyt bằng phản ứng ôxy hóa NO:



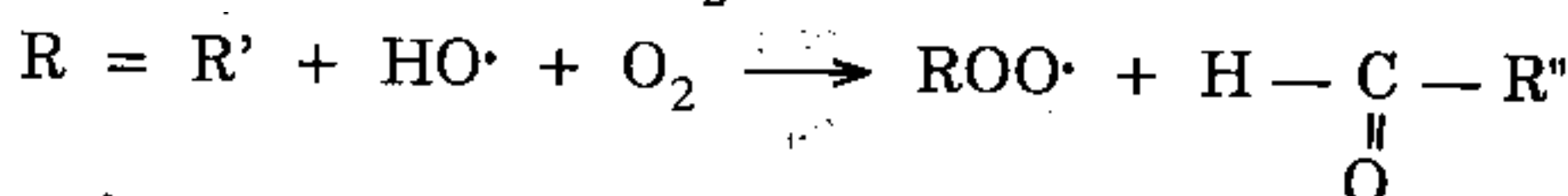
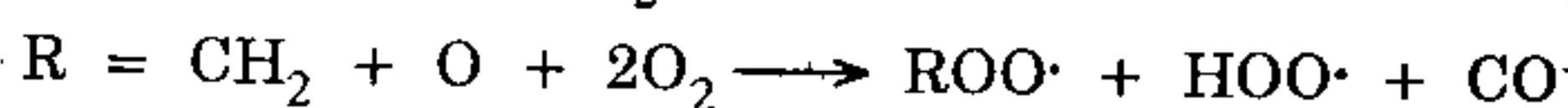
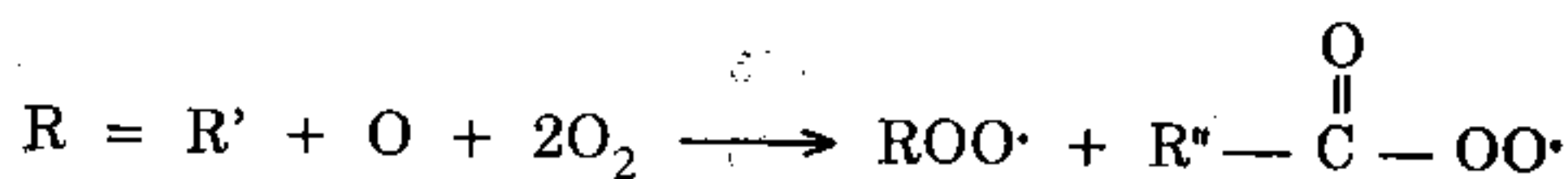
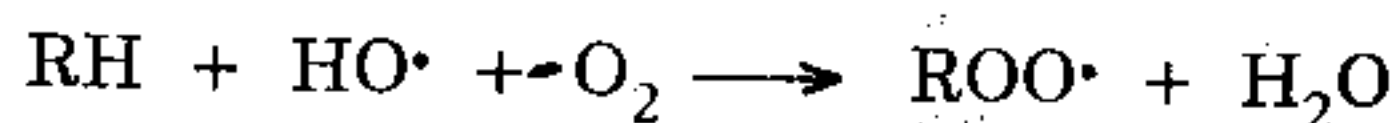
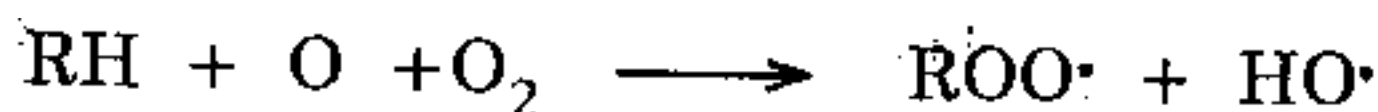
- Các phản ứng phân ly quang hóa trong khí quyển:



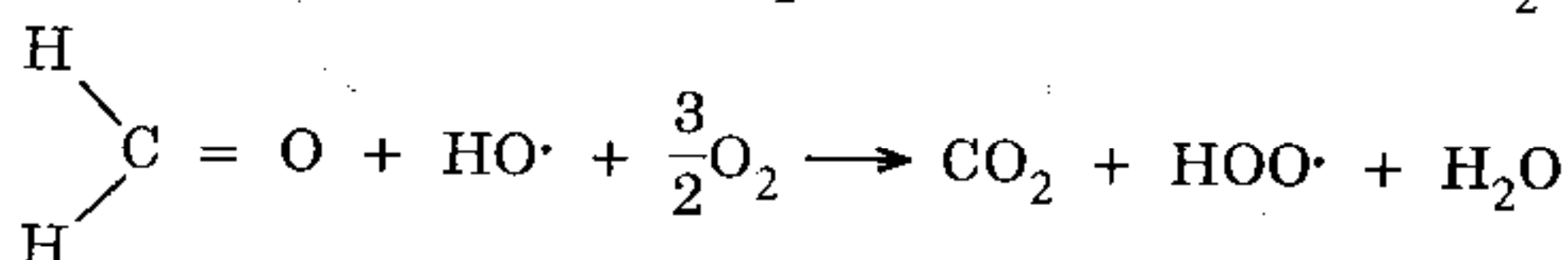
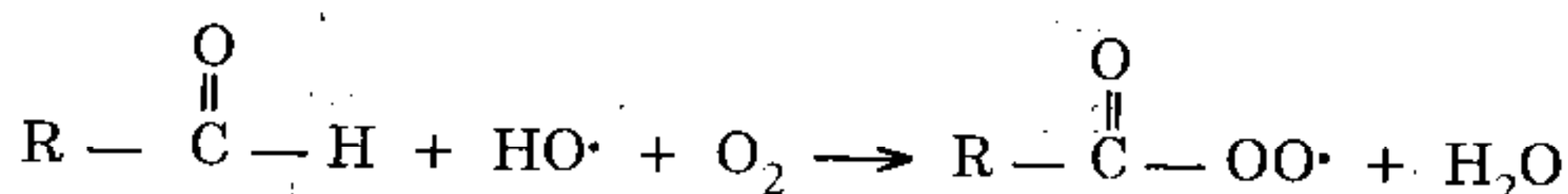


- Một số phản ứng với các hợp chất hữu cơ. Đó là các phản ứng quan trọng trong việc phát sinh các chất ô nhiễm thứ cấp trong khí quyển. Dưới đây chỉ giới thiệu một số phản ứng cơ bản:

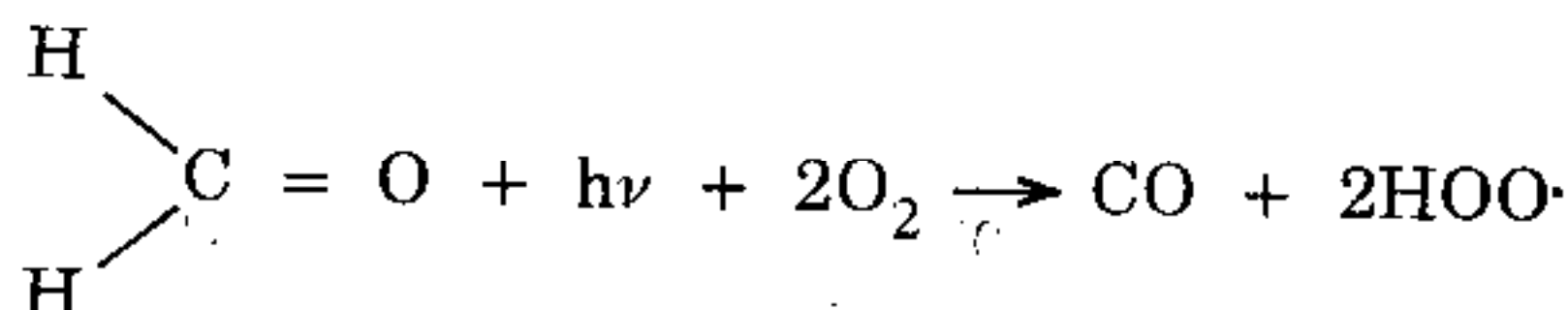
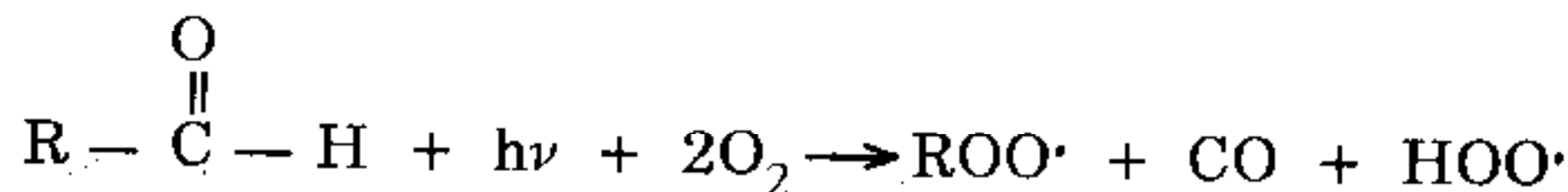
+ Phản ứng các hydrocacbon:



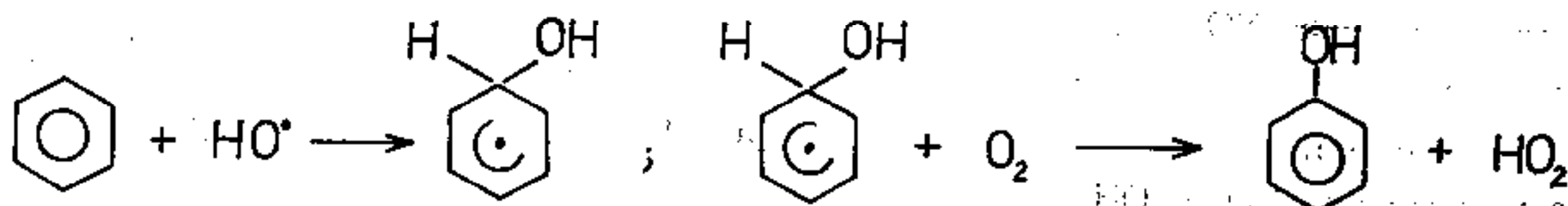
+ Phản ứng của các aldehyt với HO^* kích hoạt:



+ Phản ứng của các aldehyt với O_2 dưới tác dụng của ánh sáng



+ Phản ứng của các hydrocacbon mạch vòng với O_2 và HO^* kích hoạt:



Thông thường các phản ứng quang hóa không chỉ xảy ra trong khí quyển mà còn xảy ra cả trong thủy quyển và tất nhiên cả trong hệ thống sinh học giữa các thành phần hoàn toàn khác nhau. Mặt khác, phản ứng quang hóa của các thành phần này có thể xảy ra song song hoặc theo kiểu dây chuyền, tùy thuộc vào đặc tính của chúng trong môi trường.

Bảng II.4. Năng lượng liên kết mol trung bình E_D của các liên kết hóa học đơn giản

Liên kết	E_D ; kJ/mol	Độ dài sóng photon tương ứng; nm
H-H	435	275
H-C	415	288
H-N	390	307
H-O	465	257
H-Cl	430	278
H-Br	365	328
H-I	300	399
C-C	345	347
N-N	160	748
O-O	145	826
Cl-Cl	245	489
C-N	300	399
C-O	350	342

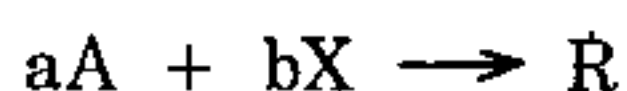
Bảng II.5. Hằng số phân ly quang hóa của một số chất ở trạng thái lưu

	J, s^{-1}	Thời gian lưu; s
$O_3 \xrightarrow{\lambda \leq 360 \text{ nm}} O_2 + O$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	2000
$NO_2 \xrightarrow{\lambda \leq 420 \text{ nm}} NO + O$	$8 \cdot 10^{-3}$	125
$HNO_2 \xrightarrow{\lambda \leq 390 \text{ nm}} NO + OH$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	360
$CH_2O \xrightarrow{\lambda \leq 360 \text{ nm}} H_2 + CO$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	20.000

II.4. PHẢN ỨNG HÓA HỌC TRONG KHÍ QUYỂN

Các thành phần trong khí quyển không chỉ tham gia phản ứng quang hóa mà còn tham gia các phản ứng hóa học thuần túy xảy ra dưới những điều kiện dị thể (ở bề mặt phân chia các pha của một hệ không đồng nhất hay đồng thể (trong pha đồng nhất)). Năng lượng cần thiết để tiến hành các phản ứng giữa những thành phần chính trong tầng đối lưu nhiều khi quá lớn. Ngược lại, phản ứng của các chất tạo thành do kết quả trực tiếp hay gián tiếp của các quá trình quang hóa trong khí quyển (các gốc H, O, OH, H₂O hoặc các chất phản ứng O₂, O nguyên tử) với các chất trong khí quyển yêu cầu năng lượng hoạt hóa rất nhỏ.

Xét một phản ứng của chất A:



trong đó:

X - thành phần có khả năng phản ứng;

R - sản phẩm phản ứng.

Gọi N_A là nồng độ cấu tử A thì tốc độ phản ứng theo quá trình động học sẽ là:

$$r_A = - \frac{dN_A}{dt} = k N_A^a N_X^b$$

trong đó a, b là bậc của phản ứng theo A và X.

Nhiều kết quả nghiên cứu cho rằng, phản ứng hóa học ở điều kiện khí quyển được coi là phản ứng bậc 1 và ta có:

$$r_A = - \frac{dN_A}{dt} = k' N_A \text{ với } k' = k N_X$$

Thời gian trong đó nồng độ chất A từ giá trị ban đầu N_{A0} đạt tới giá trị cuối N_A được gọi là thời gian lưu hay tuổi thọ trung bình của chất A trong khí quyển:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln N_{A0} / N_A$$

Thời gian lưu khi chất A tham gia đồng thời nhiều quá trình:

$$\tau_A = \sum_{i=1}^n \tau_{Ai}$$

Dưới đây là một loạt những phản ứng hóa học thường xảy ra trong khí quyển và giá trị trung bình hằng số tốc độ của chúng (Bảng II.6). Việc tính thời gian lưu ở tầng đối lưu của một số nguyên tố phụ thuộc nhiều vào dao động tuần hoàn của nồng độ các gốc và sự phụ thuộc vào nhiệt độ của hằng số cân bằng cũng như khả năng kết hợp của gốc với chất tham gia phản ứng ở nồng độ đã cho.

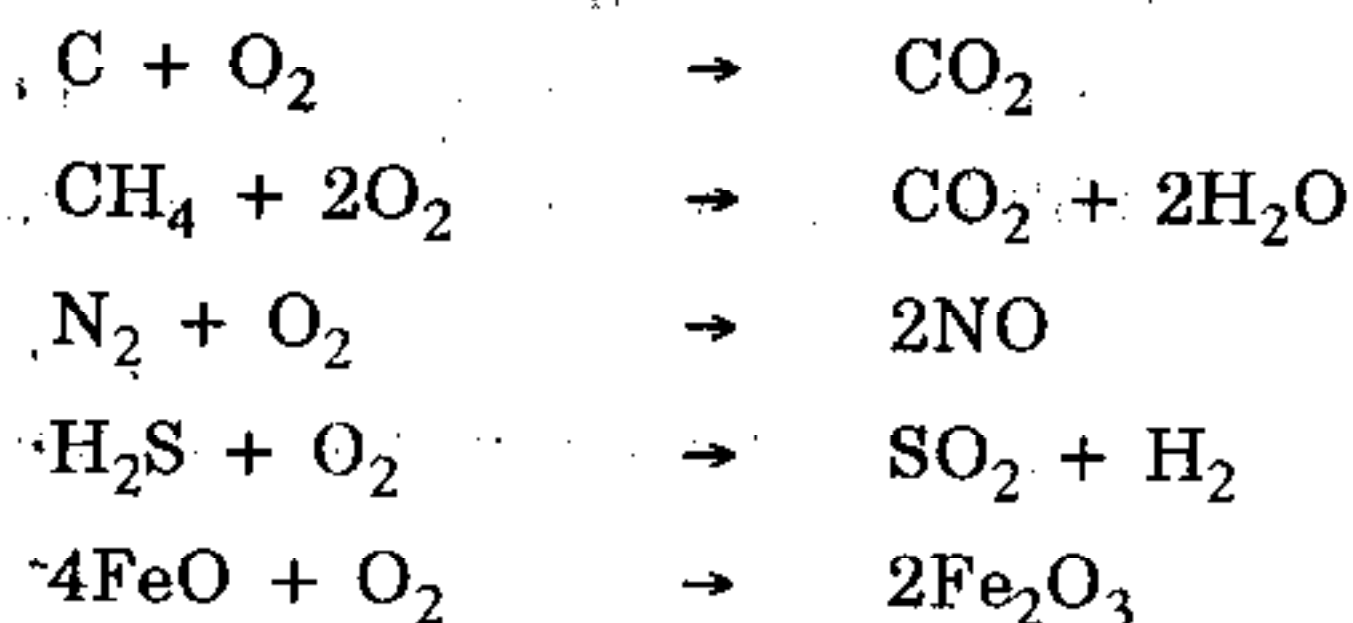
Bảng II.6. Hằng số tốc độ của một số phản ứng hóa học trong tầng đối lưu

Phản ứng			k; cm ³ /s
O + O ₂	→	O ₃	4.10 ⁻¹⁵
O + CO	→	CO ₂	5.10 ⁻¹⁷
O + SO ₂	→	SO ₃	2.10 ⁻¹⁴
OH + CO	→	CO ₂ + H	1.10 ⁻¹³
OH + CH ₄	→	H ₂ O + CH ₃	9.10 ⁻¹⁵
OH + NO	→	HNO ₂	1.10 ⁻¹¹
OH + NO ₃	→	HNO ₃	2.10 ⁻¹¹
OH + H ₂ S	→	H ₂ O + HS	3.10 ⁻¹²
OH + NH ₃	→	H ₂ O + NH ₂	2.10 ⁻¹³
OH + COS	→	CO ₂ + HS	9.10 ⁻¹⁵
OH + SO ₂	→	HSO ₃	1.10 ⁻¹²
O ₂ H + NO	→	NO ₂ + OH	8.10 ⁻¹²
O ₂ H + NO ₂	→	HO ₂ NO ₂	2.10 ⁻¹²
O ₃ + NO	→	NO ₂ + O ₂	2.10 ⁻¹⁴
NO ₂ + SO ₂	→	NO + SO ₃	6.10 ⁻²⁴
O ₂ H + CO	→	CO ₂ + OH	1.10 ⁻¹⁹
O ₂ H + SO ₂	→	SO ₃ + OH	9.10 ⁻¹⁶
OH + C ₂ H ₆	→	H ₂ O + C ₂ H ₅	3.10 ⁻¹³

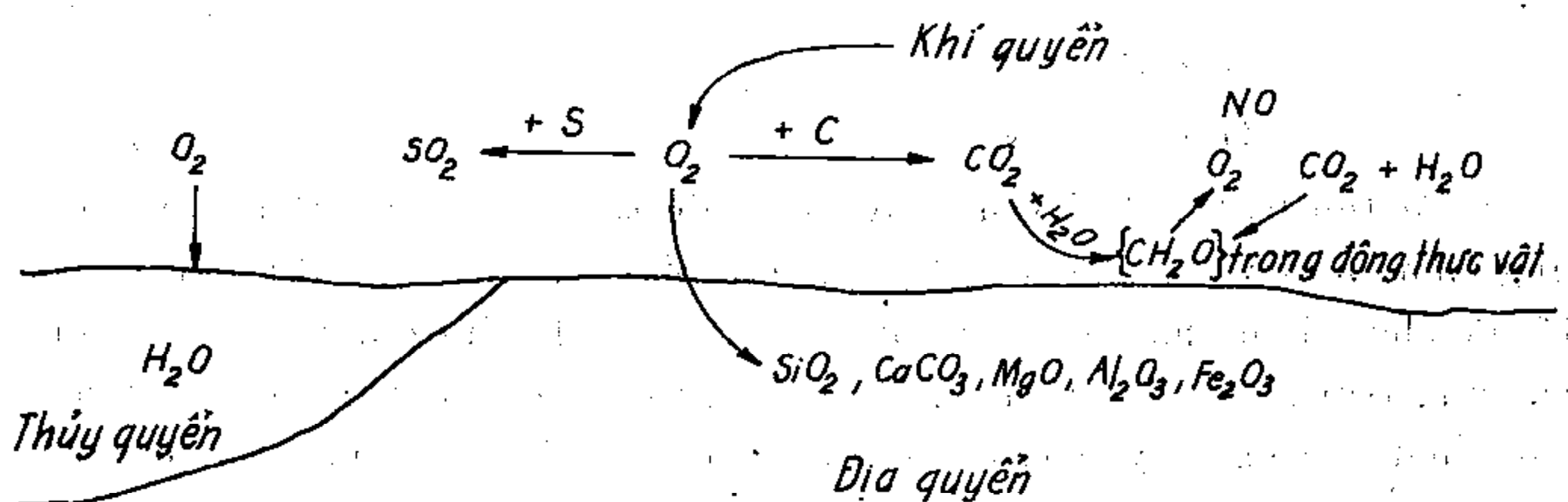
II.5. ÔXY VÀ CÁC HỢP CHẤT CỦA ÔXY TRONG KHÍ QUYỂN

II.5.1. Ôxy

Trong hóa học của khí quyển, ôxy đóng vai trò quan trọng, ở tầng đối lưu ôxy tồn tại dưới dạng ôxy phân tử và các ôxyt như SO_2 , CO_2 là sản phẩm của quá trình cháy, quá trình phân hủy và quá trình ôxy hóa đôi khi tiết. Ví dụ:

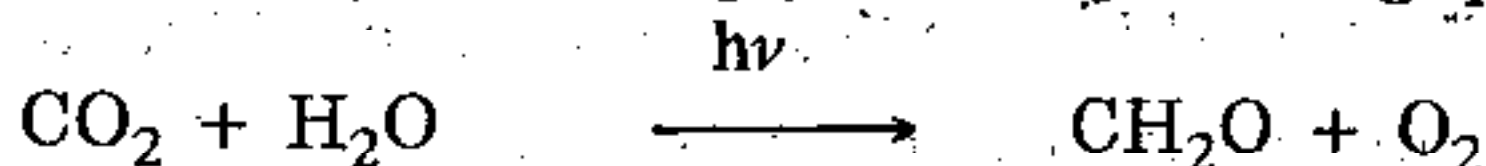


Hình II-3 dưới đây mô tả là vòng tuần hoàn của ôxy trong môi trường.



Hình II.3. Vòng tuần hoàn của ôxy trong môi trường

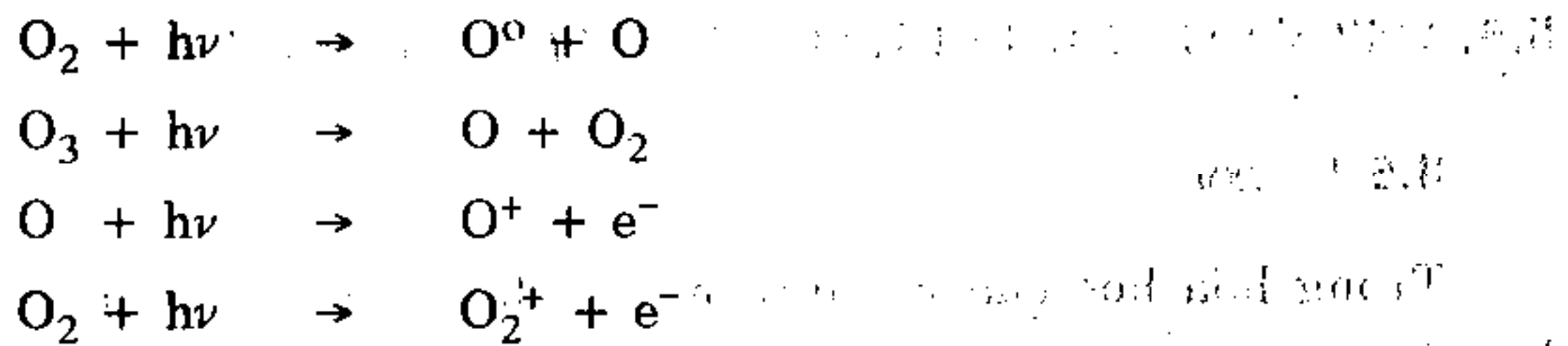
Thực vật giải phóng ôxy vào khí quyển nhờ phản ứng quang hóa sau đây:



Trong thủy quyển, ôxy có thể hòa tan trong nước hay kết hợp với hydro tạo thành nước.

Trong địa quyển, ôxy tác dụng với kim loại hoặc á kim tạo thành các ôxyt của silic, cacbon, canxi, mangan, sắt, nhôm...

Ở tầng bình lưu ôxy tồn tại ở dạng O_2 , O^0 , O^+ , O_2^- , O_3 nhưng ôxy phân tử ở tầng bình lưu còn rất ít so với ở tầng đối lưu. Nguyên nhân là do ôxy tham gia phản ứng quang hóa, tạo nên ôxy nguyên tử và các gốc ion hóa. Ví dụ:

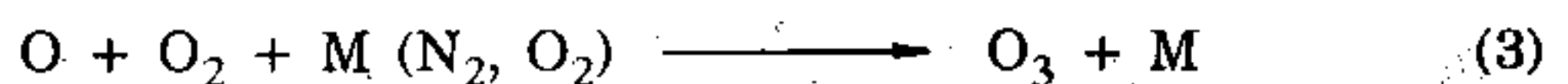
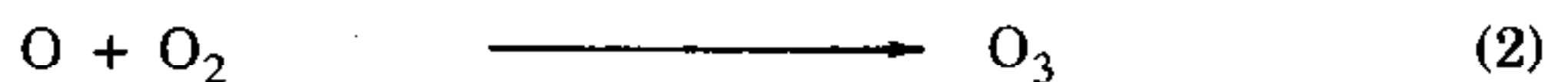
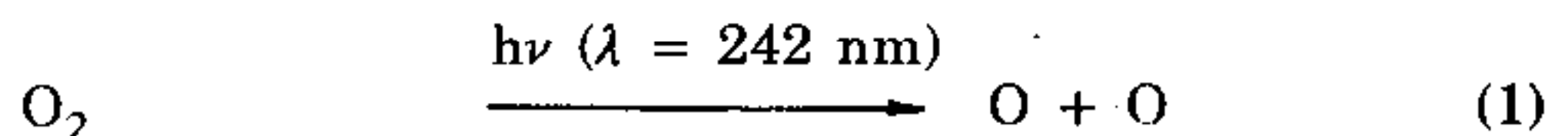


II.5.2. Ôzôn

Ở tầng bình lưu, ôzôn chiếm thành phần quan trọng. Lớp ôzôn ở tầng này có tác dụng như một màng bảo vệ bức xạ tia cực tím đối với các sinh vật trên Trái đất. Ở độ cao 20÷30 km, nồng độ cực đại của ôzôn vào khoảng 10 ppm.

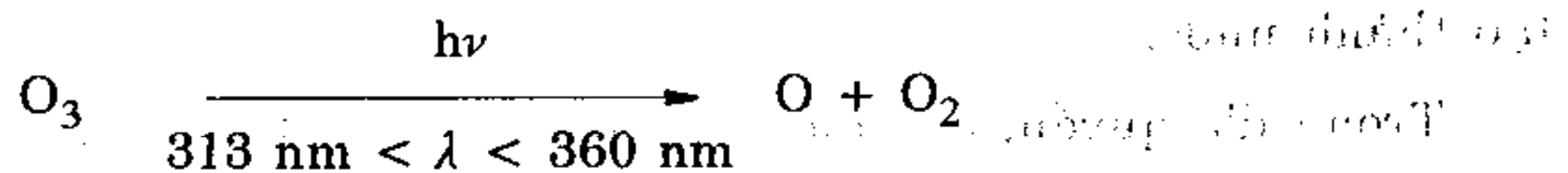
Trong khí quyển luôn tồn tại hai quá trình đối với ôzôn là tạo thành và phân hủy.

Ôzôn được tạo thành bởi phản ứng quang hóa theo các bước như sau:



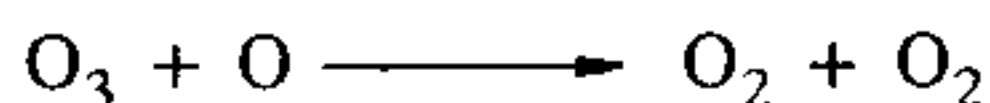
Chất thứ ba (M) hấp thụ năng lượng dư thừa được giải phóng từ phản ứng trên và làm cho phân tử O_3 bền hơn. Mặc dù phản ứng (3) diễn ra với tốc độ chậm hơn phản ứng (2) nhưng nguồn tạo thành ôzôn ở tầng bình lưu và tầng trung gian lại chính là phản ứng (3). Ôzôn là thành phần cơ bản cần thiết của khí quyển vì nó có khả năng hấp thụ một phần tia tử ngoại và vì vậy năng lượng sẽ được tích trữ ở tầng cao của khí quyển. Điều này sẽ có tác dụng quan trọng đối với thời tiết của Trái đất.

Ôzôn có khả năng hấp thụ cao nhất ở bước sóng $\lambda = 600 \text{ nm}$ đối với các tia nhìn thấy được và ở bước sóng $\lambda = 254 \text{ nm}$ đối với các tia tử ngoại. Ở bước sóng $\lambda < 334 \text{ nm}$ thì sự phân ly quang hóa của ôzôn là một quá trình phức tạp dẫn tới việc tạo nên ôxy ở trạng thái kích hoạt theo phản ứng sau:

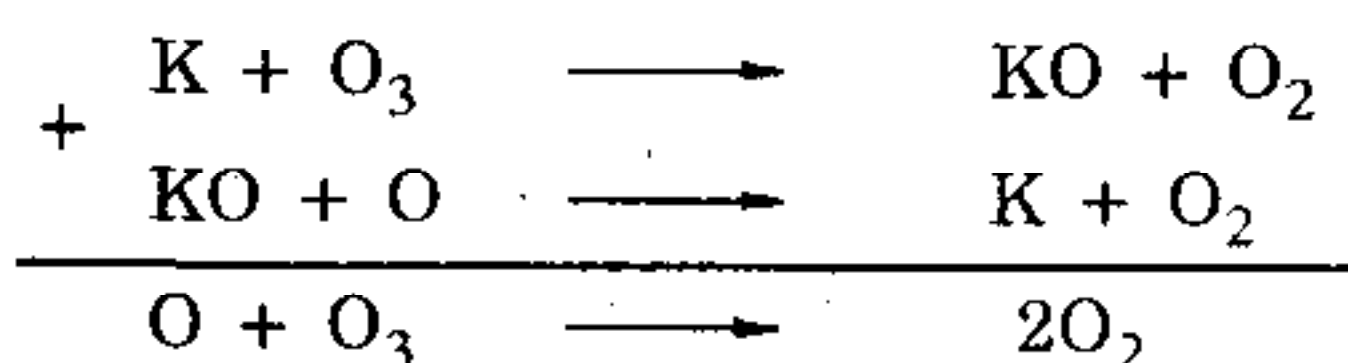


Cơ chế của phản ứng phân hủy ôzôn chưa được giải thích cặn kẽ nhưng người ta tin rằng phản ứng có thể do:

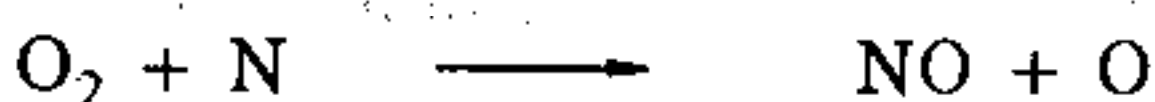
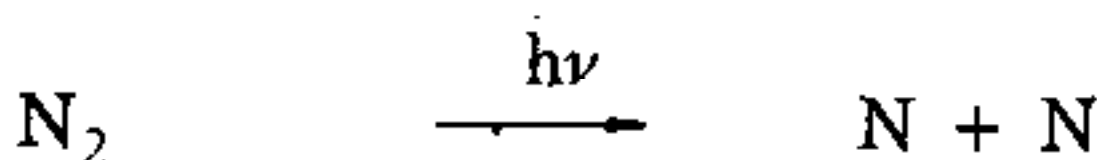
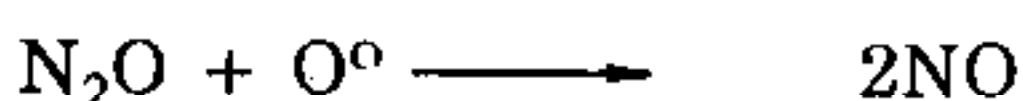
* Ôzôn tác dụng với ôxy nguyên tử hoạt hóa:



Phản ứng này tăng nhanh khi có mặt một chất xúc tác K nào đó:



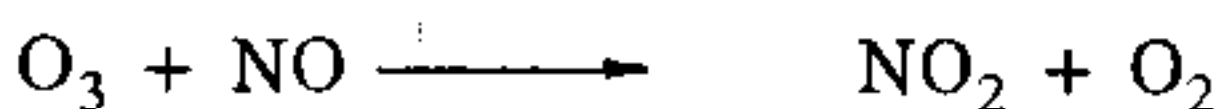
K có thể là những gốc có hoạt tính khác nhau như ôxyt nitơ NO, gốc hydro H, gốc OH, nguyên tử Cl... Đây là các nguồn được tạo thành do tác động của nguyên tử ôxy hoạt hóa đối với một số chất trong khí quyển hoặc là một số ít các phân tử hoạt tính có nguồn gốc tự nhiên và nhân tạo (N_2O , H_2O , CH_4 , H_2 , CO , CH_3Cl) do khuếch tán vào tầng đối lưu mà phản ứng với ôxy nguyên tử tạo thành các gốc mới. Ví dụ như:



* Ôzôn tác dụng với gốc OH, NO... sẽ phân hủy thành ôxy. Ví dụ:



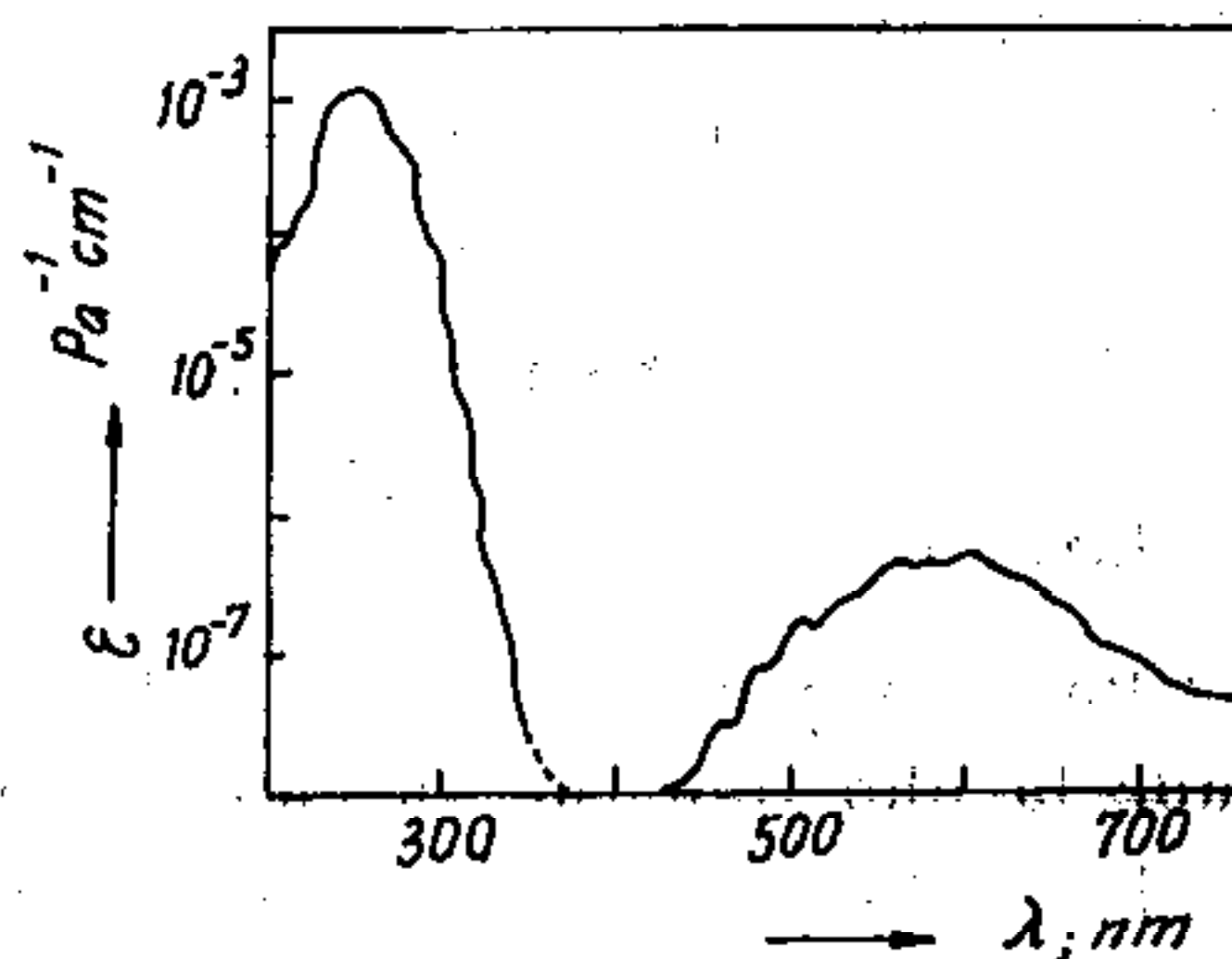
hay:



NO sinh ra ở tầng bình lưu do phản ứng của NO_2 với ôxy nguyên tử ở đó.

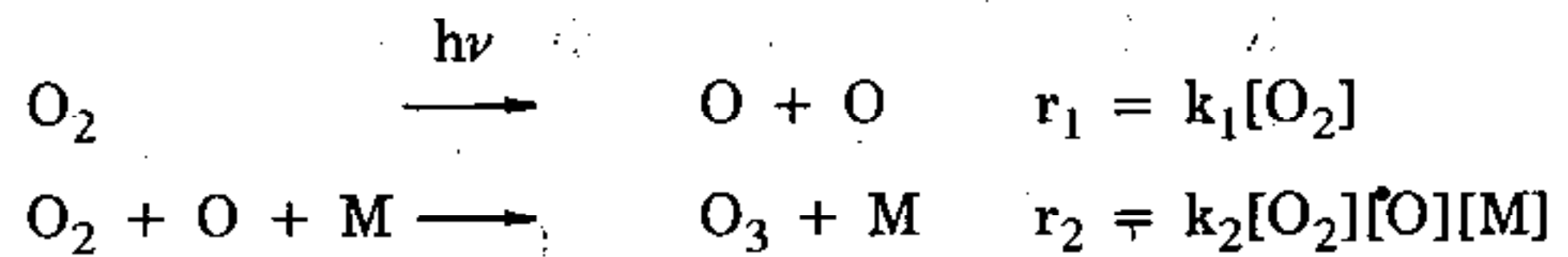
Thành phần các gốc này được xác định bởi nồng độ của chất ban đầu và phụ thuộc vào chiều cao so với mặt đất.

Ở phần dưới tầng bình lưu chủ yếu là gốc NO_x , các gốc này tham gia vào phản ứng phân hủy ôzôn trong khí quyển (65%). Càng lên cao thì vai trò của ClO_x và HO_x lại càng quyết định. Kết hợp các phản ứng tạo thành và phân hủy ôzôn, chúng ta có:

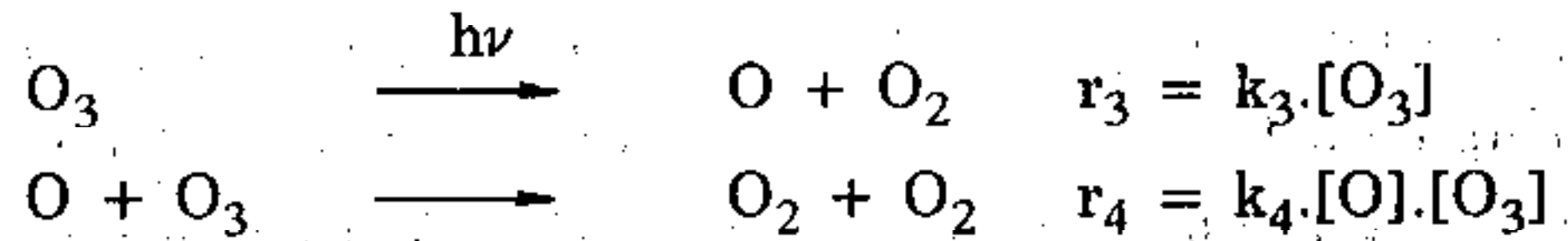


Hình II-4. Phổ hấp thụ của ôzôn [3]

Phản ứng tạo thành:



Phản ứng phân hủy:



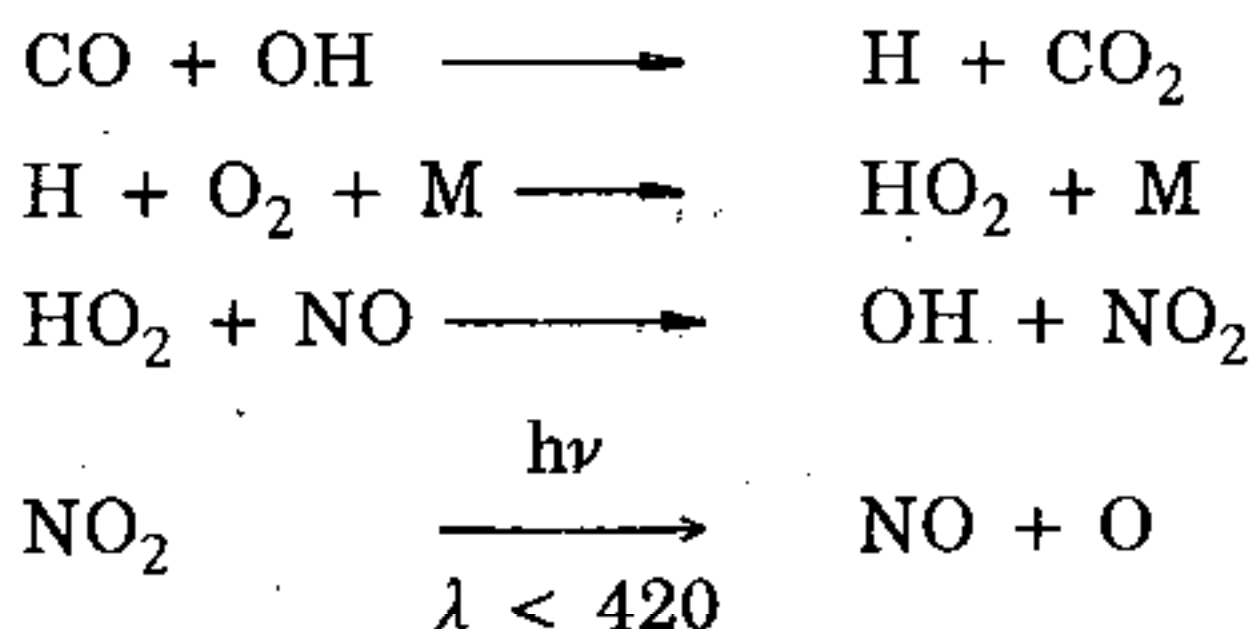
Ở điều kiện cân bằng:

$$k_1[\text{O}_2]k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] = k_3[\text{O}_3]k_4[\text{O}][\text{O}_3]$$

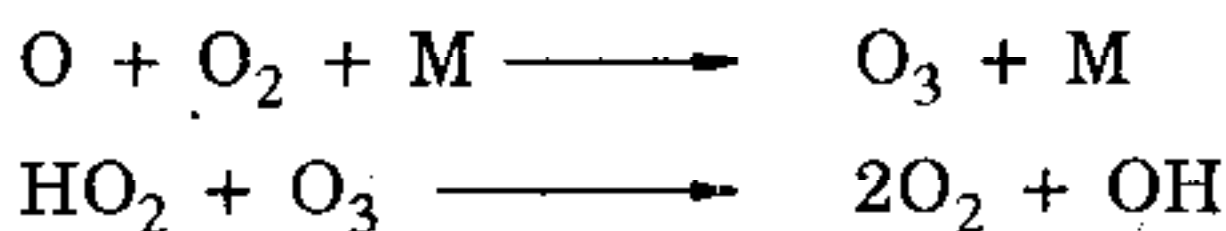
Tỷ lệ trạng thái bền của quá trình được tính như sau:

$$\frac{\text{O}_3}{\text{O}_2} = \left(\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot \text{M}}{k_3 \cdot k_4} \right)^{1/2} \quad \begin{array}{l} \text{M: chất hấp thụ năng lượng} \\ \text{trong phản ứng tạo thành ôzôn} \end{array}$$

Ở tầng đối lưu ôzôn có nồng độ rất thấp, phần lớn là do khuếch tán từ tầng bình lưu hoặc do kết quả các phản ứng hóa học của một số thành phần khử trong không khí. Người ta đã chứng minh được rằng, ôzôn ở tầng đối lưu được tạo thành hoặc phân hủy là do cơ chế phản ứng dây chuyền với sự có mặt của CO (mônôôxyt cacbon) và liên kết NO_x :



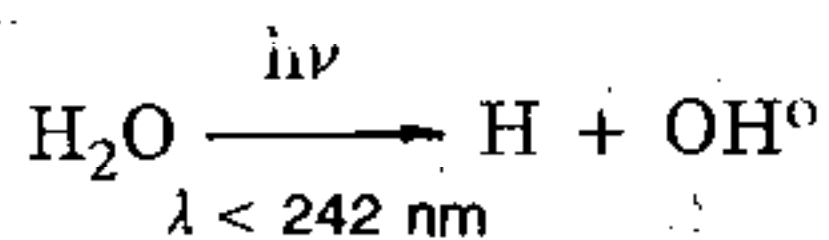
Tóm lại, ở tầng đối lưu ôzôn sẽ được tạo thành hoặc phân hủy theo các phản ứng sau:



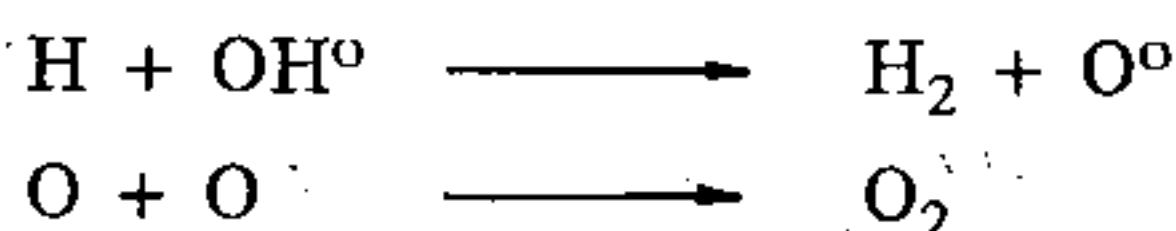
Hình II-4 trình bày phổ hấp thụ của ôzôn.

II.5.3. Nước

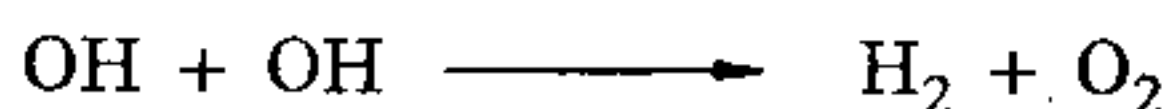
Phân tử nước hấp thụ năng lượng ở bước sóng $\lambda < 190$ nm. Phổ của nước là phổ liên tục và chuyển dịch trong dải phổ giữa bước sóng $\lambda = 125 \div 143$ nm. Phản ứng giữa nước với photon ở vùng sóng ngắn dẫn tới việc tạo thành nguyên tử H và gốc OH ở trạng thái cơ bản hay trạng thái hoạt hóa như sau:



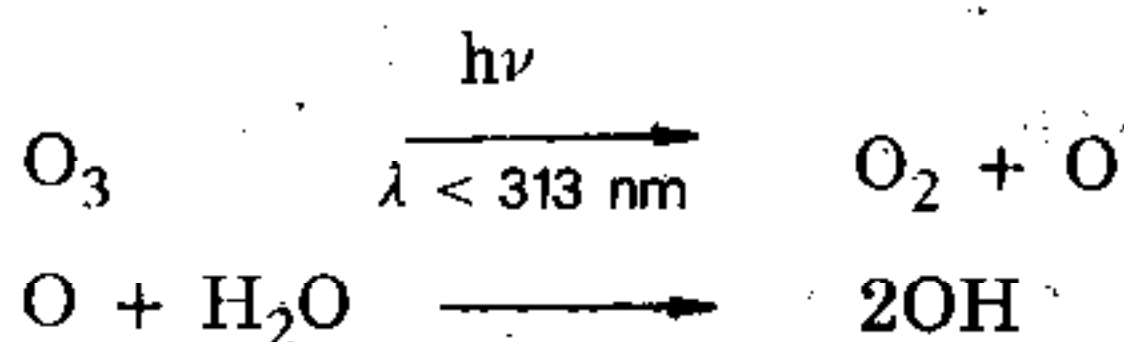
Như đã biết, việc tạo thành ôxy đầu tiên trong khí quyển trong quá trình tiến triển của Trái đất tới khi đạt nồng độ lớn nhất bằng 0,1% nồng độ ôxy trong khí quyển ngày nay là do quá trình phân ly quang học của nước. Mặc dù cơ chế tạo thành ôxy từ nước chưa được giải thích hoàn toàn nhưng có thể là một loạt phản ứng nhiệt hóa học giữa nguyên tử hydro và gốc OH rồi sau đó các ôxy nguyên tử liên kết với nhau mà tạo nên ôxy phân tử:



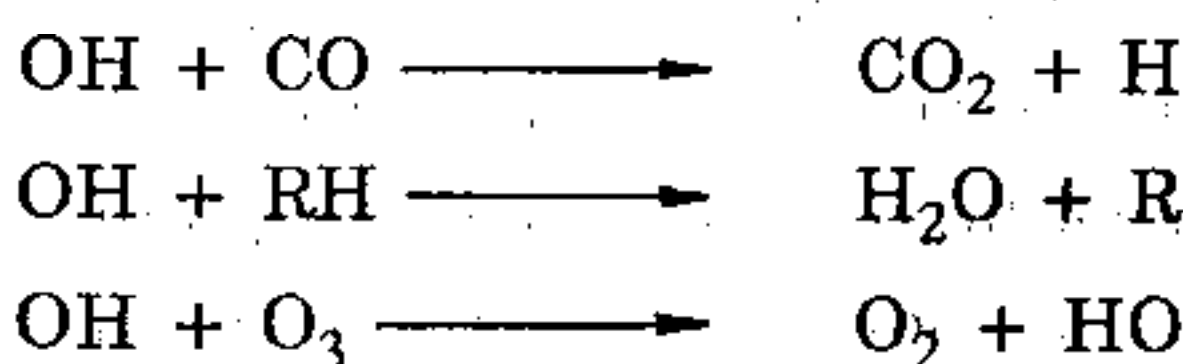
Mặt khác cũng có thể là do phản ứng giữa hai gốc hydroxyl OH mà tạo ra ôxy phân tử:



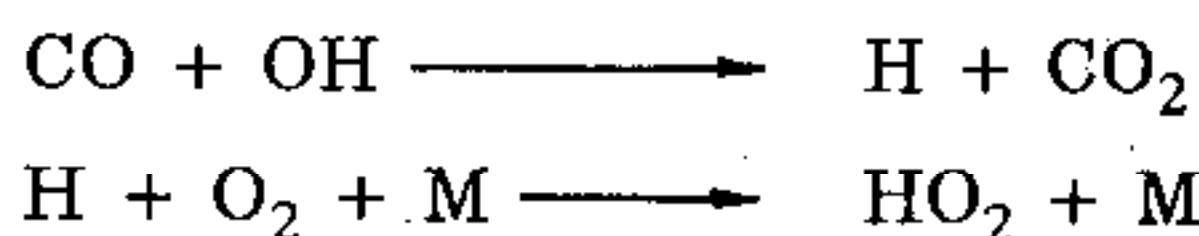
Tính chất hóa học của phần lớn các chất có nguồn gốc tự nhiên và nhân tạo ở tầng đối lưu được xác định bởi phản ứng của nó với gốc hydroxyl xuất hiện chủ yếu do phản ứng nhiệt của các nguyên tử ôxy với phân tử nước. Ví dụ theo cơ chế sau:



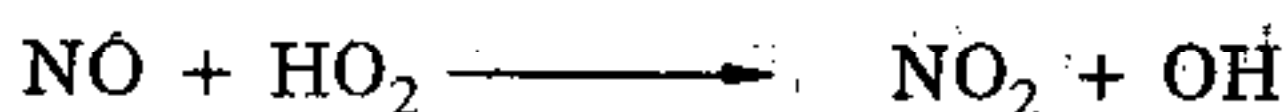
Các gốc hydroxyl OH sẽ tham gia phản ứng với các chất như sau:



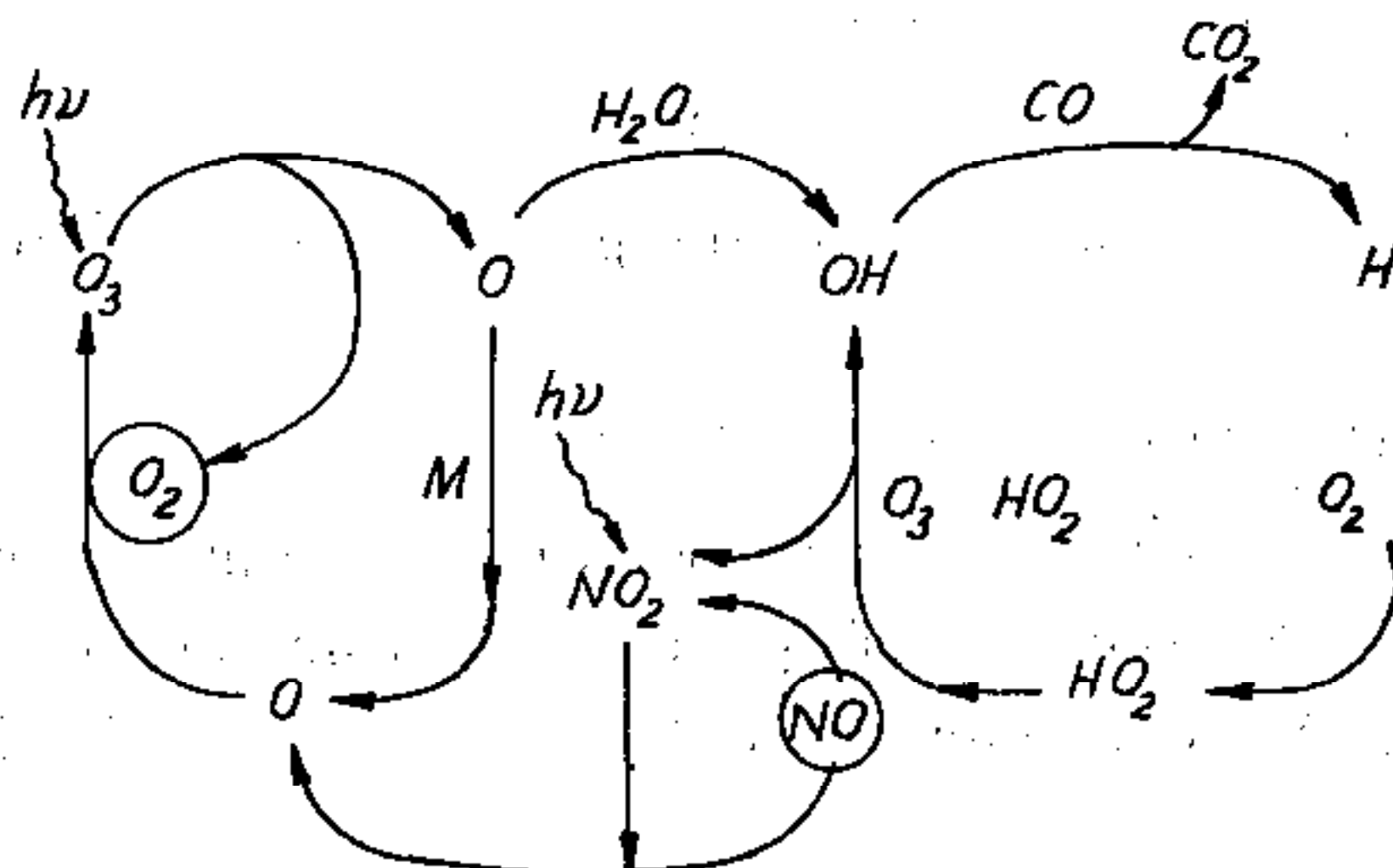
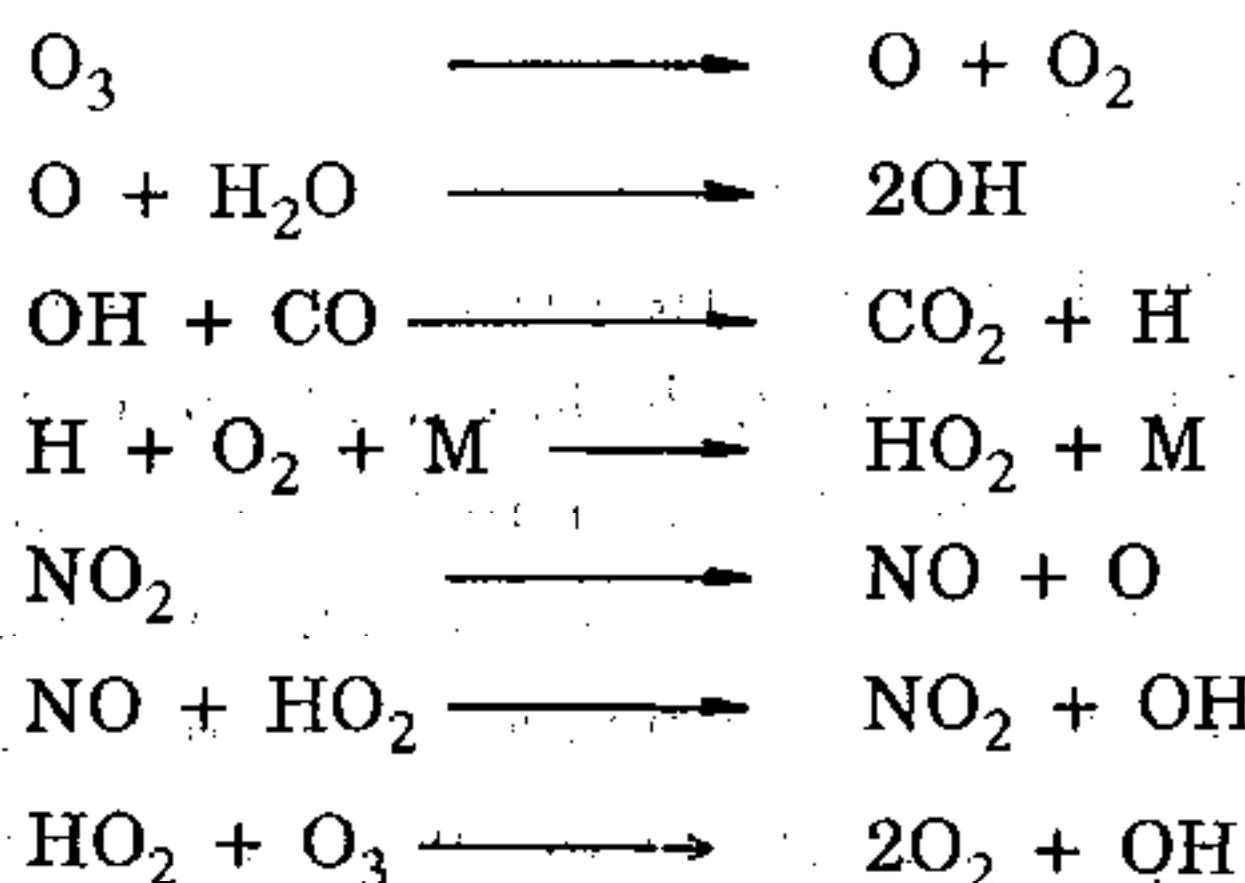
Kết quả của các phản ứng này ở tầng đối lưu có thể là nguyên nhân gây nên sự dao động mạnh nồng độ hydroxyl OH. Phản ứng chính tiêu thụ OH là phản ứng với CO, còn nguyên tử H tạo thành sẽ phản ứng với phân tử ôxy để tạo gốc HO₂:



Khi nồng độ CO tăng dẫn đến tăng tỷ lệ HO₂/HO. Tỷ lệ này sẽ thay đổi với sự có mặt của NO_x vì NO phản ứng với gốc HO₂ thành gốc OH và NO₂:



Mặt khác do sự phân ly quang học của NO₂, ôxy nguyên tử xuất hiện dẫn đến việc tạo thành hủy phân hủy ôzôn và đồng thời với sự tạo thành gốc OH: [9]

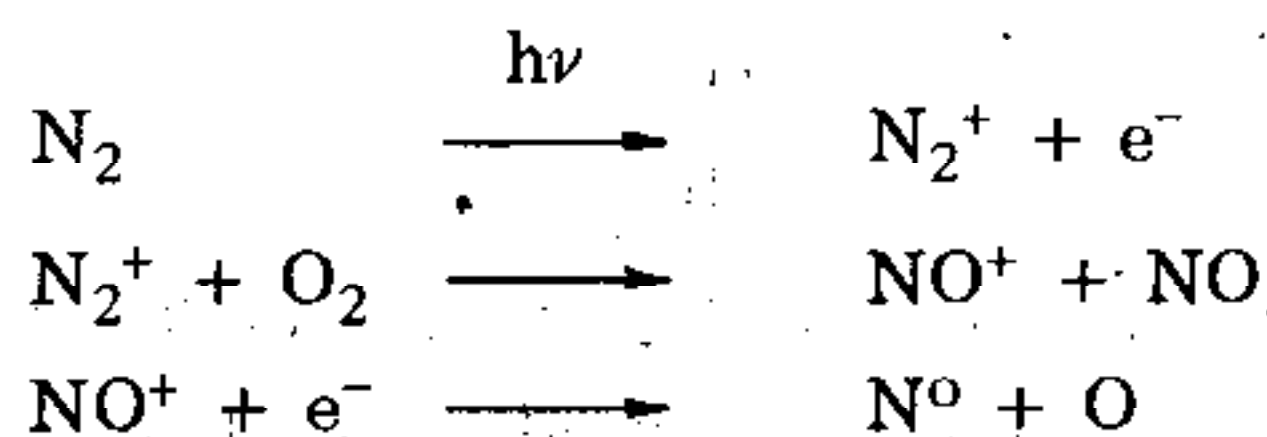


Hình II-5. Mối liên hệ những chu kỳ phản ứng trong khí quyển của ôxy, nitơ, ôzôn và nước

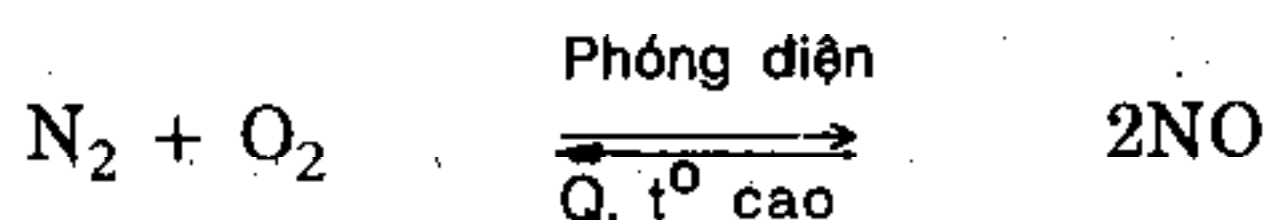
II.6. CÁC HỢP CHẤT CỦA NITƠ TRONG KHÍ QUYỂN

Mặc dù phân tử nitơ là thành phần chính trong khí quyển nhưng nó không hoạt động mạnh như ôxy bởi lẽ năng lượng tạo nên liên kết phân tử nitơ tương đối lớn ($E=942 \text{ kJ/mol}$). Các quá trình phân ly quang học của nitơ đòi hỏi các photon có bước sóng $\lambda < 169 \text{ nm}$ và do đó tất cả đều chỉ có thể xảy ra ở tầng bình lưu.

Dưới tác dụng của các tia sóng rất ngắn ($\lambda < 100 \text{ nm}$) có thể xảy ra các phản ứng quang hóa phức tạp với sự tạo thành nguyên tử nitơ hoạt hóa như sau:



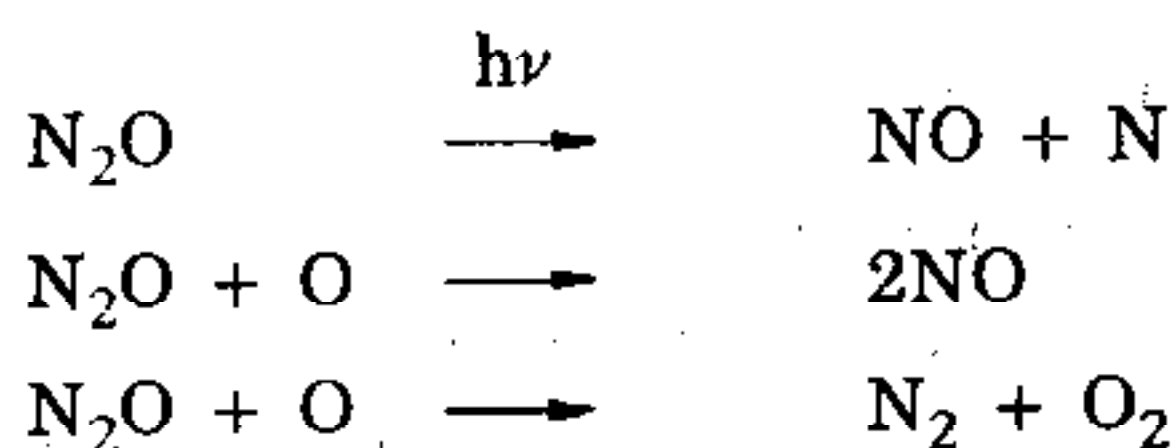
Xét về phương diện hóa học khí quyển của nitơ thì NO và NO₂ có một ý nghĩa rất lớn. NO xuất hiện do quá trình oxy hóa N₂ với O₂ dưới ảnh hưởng của việc phóng điện trong khí quyển (tác động của nguyên tử ôxy lên phân tử nitơ) hoặc nhờ năng lượng nhiệt (quá trình đốt), chúng ta có:



Phản ứng xảy ra ở nhiệt độ cao theo chiều tạo ra NO.

Mặt khác, ở bề mặt Trái đất, N_2O sinh ra do kết quả của các hoạt động vi sinh (quá trình phân hủy các chất hữu cơ bằng vi khuẩn trên bề mặt Trái đất, quá trình khử nitrat bằng sinh học).

Ở tầng đối lưu, N_2O có khả năng phản ứng rất yếu. Khi N_2O khuếch tán lên tầng bình lưu và hấp thụ các tia tử ngoại sóng ngắn hoặc bị phân ly bởi nguyên tử oxy hoạt hóa thì ta có chuỗi phản ứng sau.

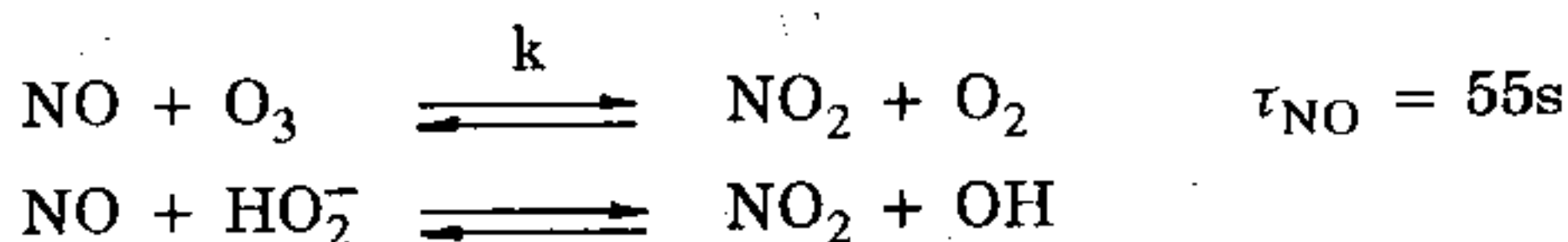


NO sinh ra trong khí quyển sẽ tham gia vào vòng phân hủy ôzôn.

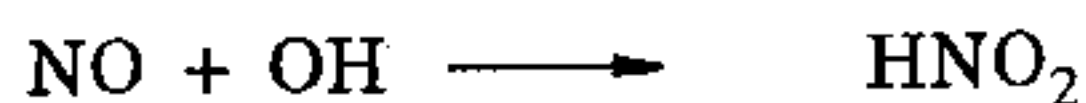
Việc oxy hóa NO thành NO_2 nhờ oxy phân tử tiến hành tương đối chậm



nhưng với các chất có tính oxy hóa mạnh như O_3 , HO_2^- hoặc gốc RO_2^- , ở tầng bình lưu, NO dễ dàng chuyển thành NO_2 :

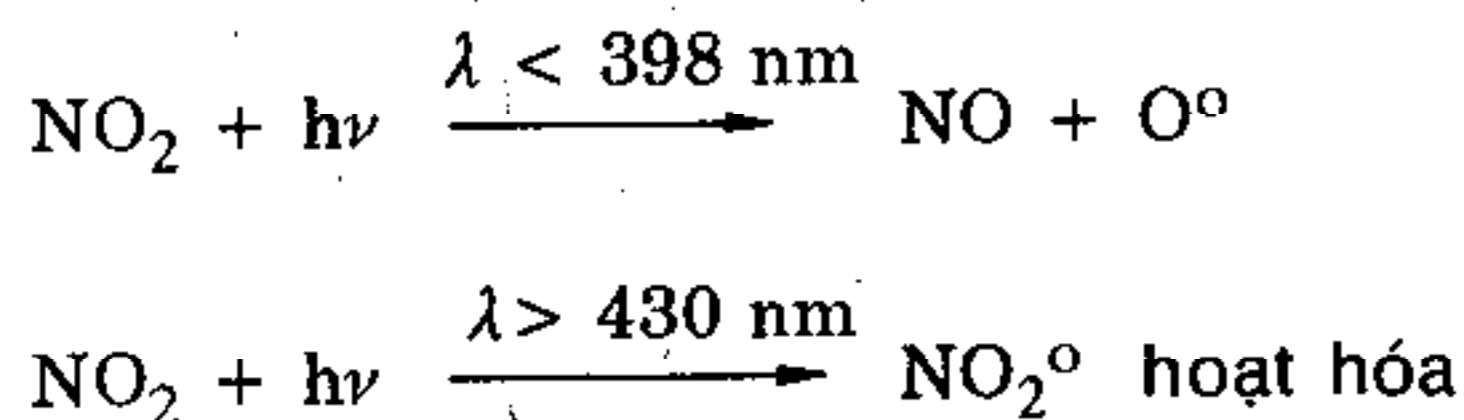


NO có thể tham gia phản ứng liên kết với gốc OH:



Sau đó HNO_2 sẽ tiếp tục phản ứng, tan trong nước mưa rơi xuống tầng đối lưu, gây tổn thất NO trong khí quyển.

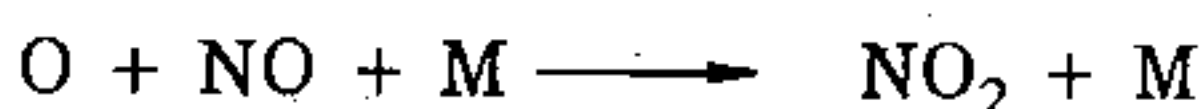
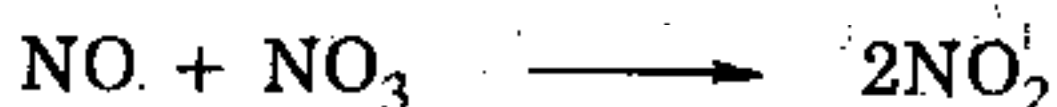
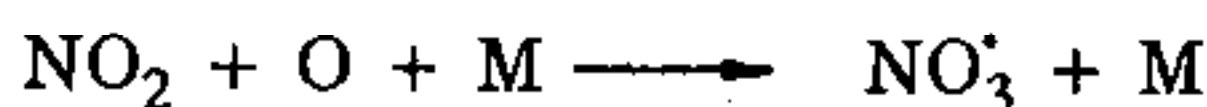
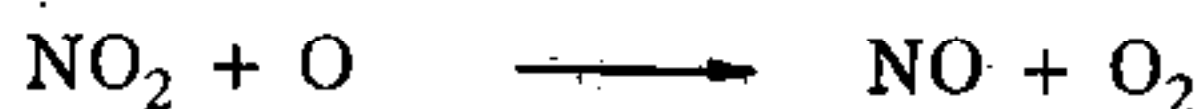
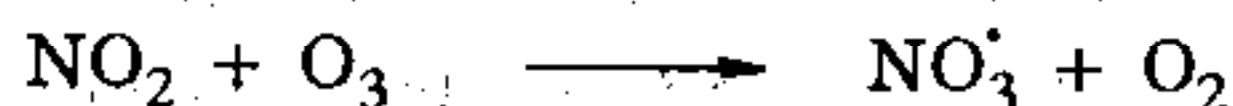
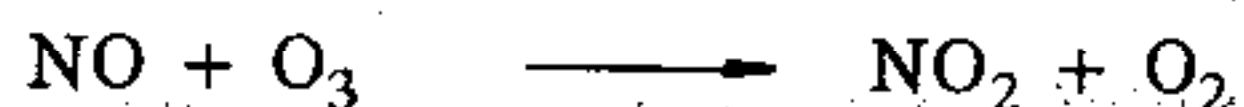
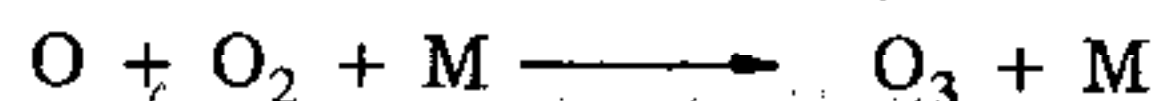
NO_2 rất bền với phản ứng quang hóa, chỉ ở bước sóng $\lambda \leq 395 \text{ nm}$ nó mới có thể bị phân ly thành NO và O_2 theo các phản ứng sau:



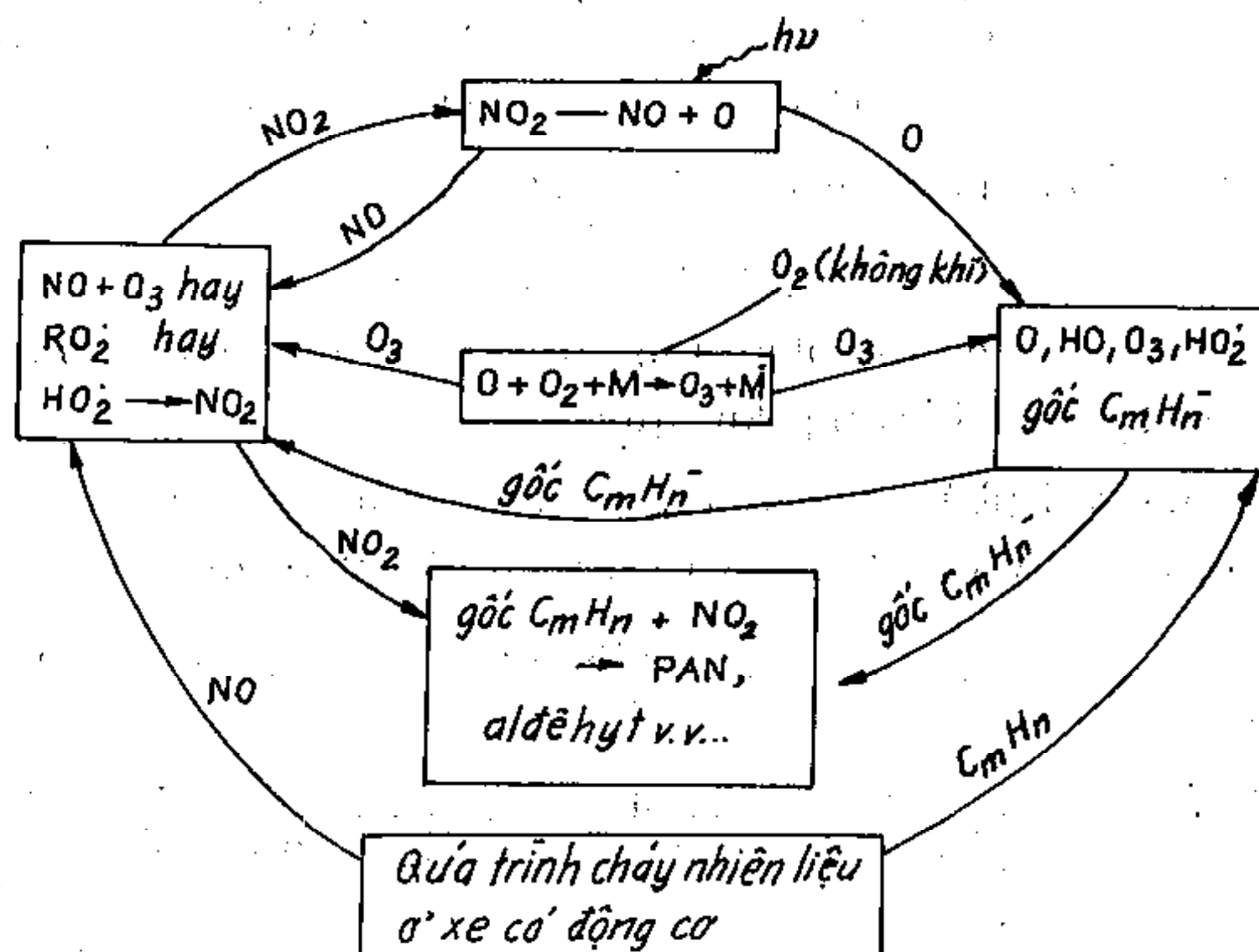
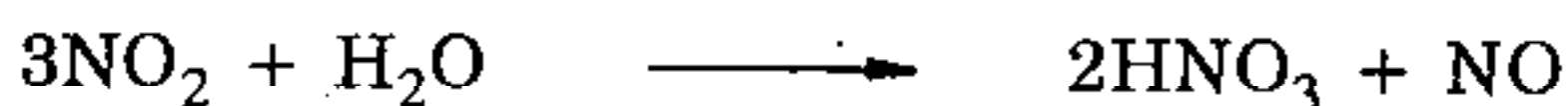
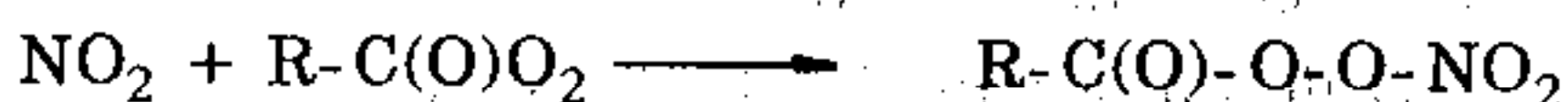
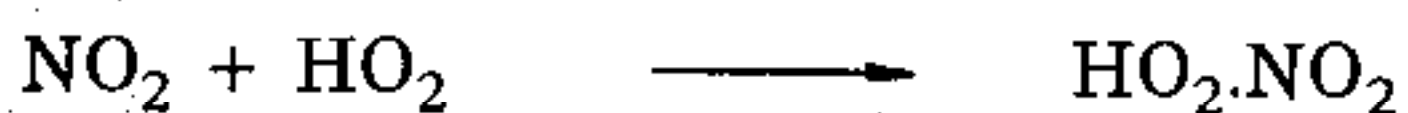
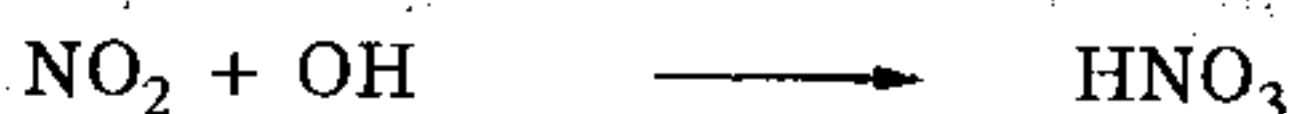
Như vậy, ở bước sóng $\lambda > 430 \text{ nm}$, NO_2 tạo thành phân tử NO_2 hoạt hóa.

Tốc độ phân ly quang học của NO_2 ở vùng phổ thấy được có giá trị $J_{\text{NO}_2} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ cho ta biết thời gian lưu của NO_2 ở đây là 125 giây.

Nói chung trong khí quyển, NO_x có thể coi là một trong các tác nhân gây nên quá trình phân hủy ôzôn và có thể là tác nhân gây nên hàng loạt các phản ứng vô cơ, hữu cơ, tạo khói quang hóa trong khí quyển. Ví dụ: [3]



Cuối cùng các phản ứng sẽ kết thúc khi NO_2 phản ứng với gốc OH cho HNO_3 hoặc với một số các chất hoạt tính để tạo thành HNO_3 , HO_2 , NO_2 và perôxyacylnitrat $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_5\text{N}$ (PAN), là những chất gây ăn mòn mạnh, một phần tan trong nước và theo mưa rơi xuống tầng bình lưu.



Hình 11-8. Mối liên hệ của các hợp chất nitơ trong khí quyển và những phản ứng tuần hoàn đặc trưng của các khối quang hóa [2]



Điều đó chứng tỏ rằng cùng với khối quang hóa, HNO_3 là nguyên nhân làm giảm tạm thời NO_2 trong tầng bình lưu. Khi mưa rơi xuống Trái đất sẽ tạo nitrat, quá trình khử nitrat bằng sinh học sẽ sinh ra N_2O và lại đi vào khí quyển.

Do sự chuyển động của không khí ở tầng bình lưu rất chậm nên tốc độ phản ứng của nhiều chất ở trong tầng này cũng rất chậm.

Các hoạt động của con người đóng vai trò quan trọng trong việc tạo ra NO_x trong tầng bình lưu. Nhờ trở lực thấp nên các máy bay phản lực siêu âm bay trong tầng bình lưu đạt được tốc độ siêu âm nhưng nó lại thải ra một lượng lớn NO_x . Lượng NO_x này sẽ tham gia các phản ứng quang hóa và góp phần phân hủy ôzôn ở tầng này. Mặt khác, sự tồn tại của NO_x (nếu không tham gia phản ứng) ở tầng bình lưu là rất lâu, có khi tới hàng nghìn năm. Gần đây, người ta đã phát hiện ra rằng, chính gốc OH rất có hiệu quả đối với việc xử lý NO_x ở tầng bình lưu do kết hợp với NO_2 sinh ra HNO_3 .

Những vụ nổ hạt nhân cũng trực tiếp cung cấp một lượng lớn NO_2 vào tầng bình lưu. Đây cũng là nguyên nhân dẫn tới sự phân hủy ôzôn, giảm hàm lượng ôzôn trong khí quyển, báo hiệu thảm họa cho Trái đất với sự tăng tia bức xạ chiếu xuống.

II.7. NHỮNG HẠT, ION VÀ GỐC HỢP CHẤT HÓA HỌC TRONG KHÍ QUYỂN

Trong tầng đối lưu, các hạt bụi rắn là thành phần đáng chú ý, số lượng của chúng có thể thay đổi từ vài trăm hạt trong 1cm^3 không khí sạch đến hàng chục nghìn hạt trong không khí bị ô nhiễm. Kích thước hạt có thể thay đổi từ 0,1 đến $10\text{ }\mu\text{m}$. Khối lượng hạt có thể từ $10\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ trong không khí sạch tới $60 \div 2000\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ trong khí quyển ô nhiễm ở các vùng đô thị.

Trong khí quyển còn tồn tại những hạt được gọi là hạt keo, đó là các sol khí. Các sol khí tự nhiên có đường kính nhỏ hơn $0,2\text{ }\mu\text{m}$ được gọi là những hạt aitken. Những hạt này có nguồn gốc do bốc lên từ biển, khói bụi và do bay lên từ những chất hữu cơ gốc thực vật (phấn hoa). Những hạt có gốc tự nhiên khác trong khí quyển như sương mù, tro núi lửa...

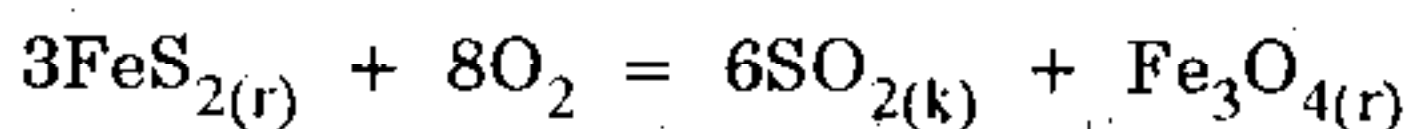
Nói chung, tính chất hóa học và kích thước của các hạt quan trọng hơn là số lượng hạt trong khí quyển. Những hạt có kích thước nhỏ hơn $0,1 \div 1\text{ }\mu\text{m}$ rất quan trọng, vì thời gian lưu của chúng trong khí quyển rất lâu, chúng có khả năng bay xa, lan rộng và xâm nhập vào mọi vị trí của cơ thể người và động vật.

Các hạt nhỏ có ảnh hưởng tới khí quyển như sau:

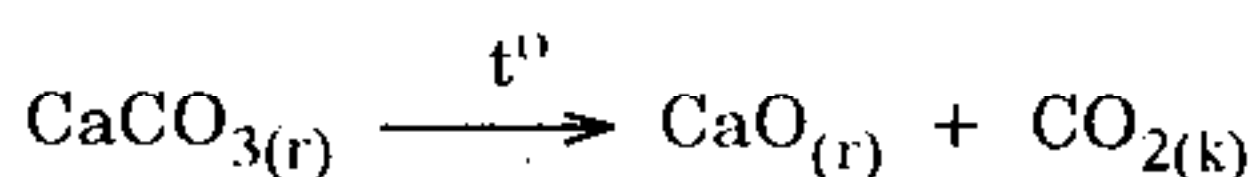
- Chúng liên kết với các trường điện từ trong khí quyển, mây và các hạt sương mù.
- Chúng đóng vai trò quan trọng trong việc xác định cân bằng nhiệt của khí quyển Trái đất qua phản chiếu ánh sáng.
- Chúng chính là hạt nhân cho quá trình ngưng tụ, băng đá và giọt nước (ngưng tụ dị thể).
- Chúng tham gia vào một số các phản ứng trong khí quyển như:
 - + Phản ứng trung hòa trong giọt nước.
 - + Đóng vai trò xúc tác những hạt ôxyt kim loại trong phản ứng ôxy hóa.
 - + Phản ứng ôxy hóa quang hóa.

II.7.1. Quá trình hóa học đối với việc hình thành các hạt vô cơ

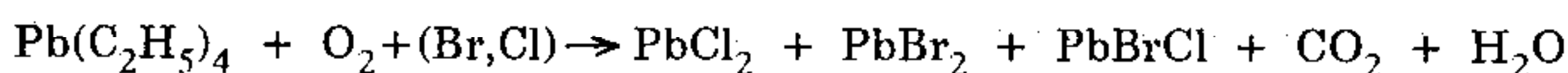
Các ôxyt kim loại tạo thành từ hợp chất của các nguyên tố kim loại trong các nhóm chính của các hạt vô cơ trong khí quyển. Chúng sinh ra trong quá trình đốt cháy nhiên liệu như các hạt ôxyt sắt có nguồn gốc do quá trình cháy của than có chứa pyrit:



Một phần CaCO_3 trong tro của than được chuyển thành CaO và CO_2 được thải qua ống khói đi vào khí quyển:



Các động cơ chạy xăng dầu là nguồn gốc sinh ra các hợp chất chì trong khí quyển. Quá trình đốt xăng có thể thải ra một lượng muối chì theo phản ứng sau:



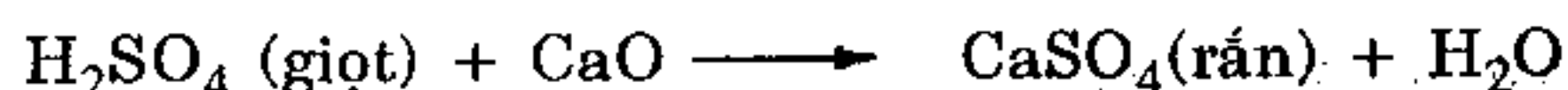
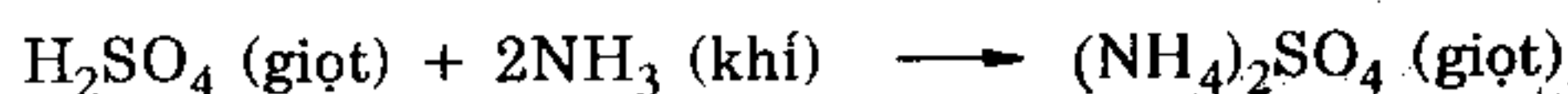
Các hợp chất halogen cũng có thể là dicloetan, dibromôetan...

Người ta ước tính ở Mỹ hàng năm có hơn $2 \cdot 10^5$ tấn chì được thải vào khí quyển. Tuy nhiên, những năm gần đây số lượng này đã giảm nhiều do việc sử dụng các loại xăng dầu không có chì.

Các mù xuất hiện từ H_2SO_4 cũng chiếm một phần quan trọng trong thành phần các hạt vô cơ có trong khí quyển và chúng được hình thành qua các quá trình sau:

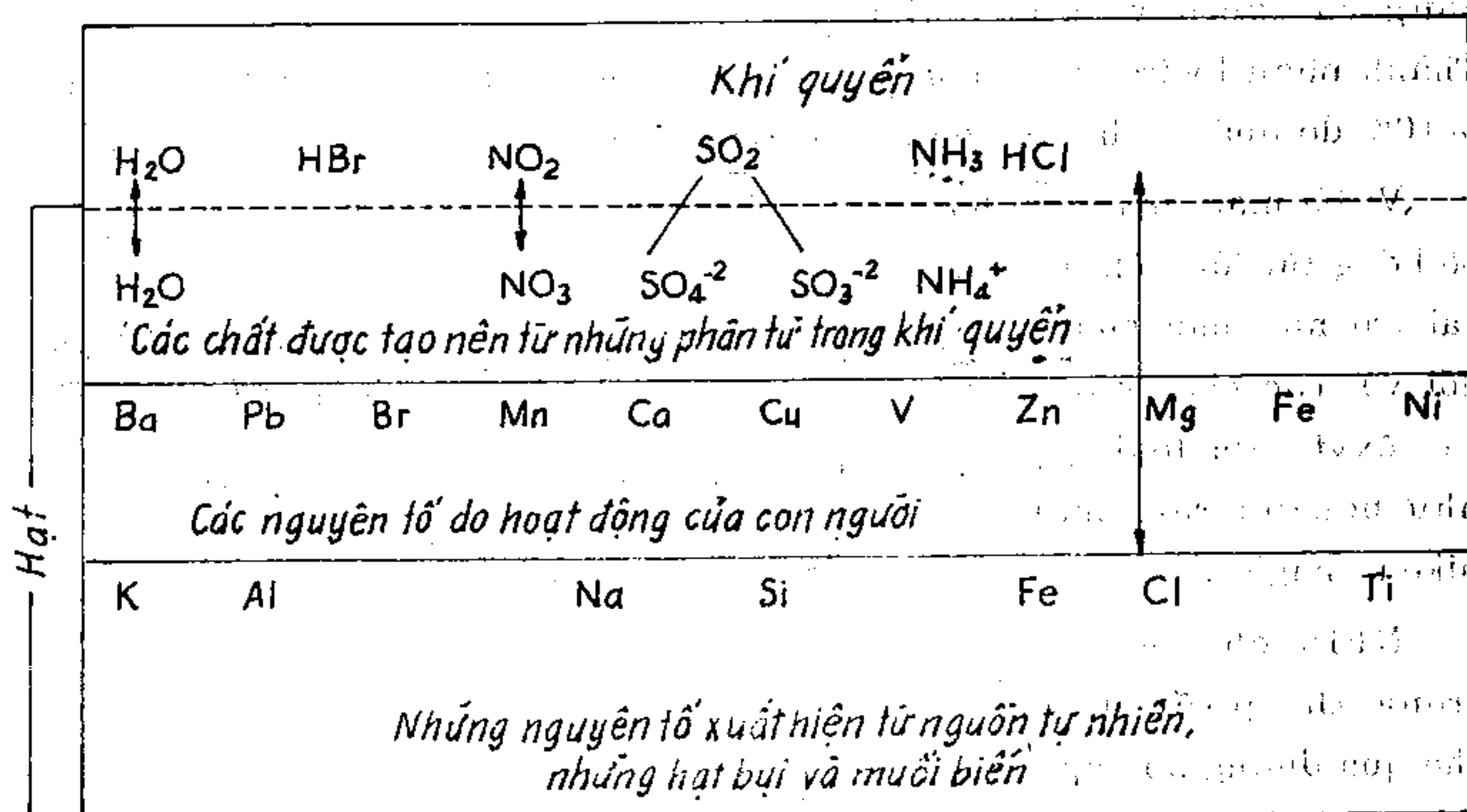


Khi có mặt các chất ô nhiễm mang tính kiềm như NH_3 hoặc CaO , phản ứng tiếp tục và tạo nên các muối:



Một phân tích về các chất dạng hạt trong không khí ở các vùng đô thị Mỹ cho biết, hàm lượng các hạt trong không khí (mg/m^3) có giá trị như dưới đây:

Tổng hạt huyền phù (105), NH_4^+ (1,3), NO_3^- (2,6), SO_4^{2-} (10,6), Sb (0,01), As (0,02), Cd (0,002), Cr (0,015), Cu (0,09), Fe (1,58), Pb (0,79), Mn (0,10), Ni (0,034), Sn (0,02), Ti (0,04), V (0,05) và Zn (0,67).

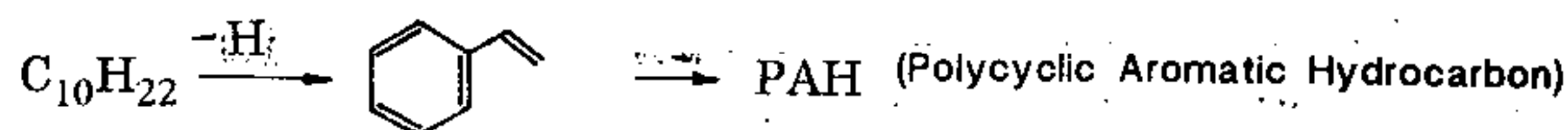


Hình II-7. Một vài thành phần của các hạt vô cơ và nguồn gốc của chúng [4]

II.7.2. Quá trình hóa học đối với việc hình thành các hạt hữu cơ

Các hạt hữu cơ có thể xuất hiện từ các nguồn gốc rất khác nhau như từ thực vật, từ quá trình cháy nhiên liệu... Các phân tử này có kích thước rất nhỏ, cỡ dưới $1 \mu\text{m}$ và rất độc hại đối với sức khỏe.

Các hydrocacbon thơm đa nhân PAH (polycyclic aromatic hydrocarbon) trong các hạt hữu cơ có thể gây ung thư. Ví dụ như benzopyren. Các thành phần PAH thường có trong khí quyển với nồng độ $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Chúng được tạo thành khi ngưng tụ các parafin bậc cao có trong nhiên liệu và các thực vật. Các parafin cao phân tử được ngưng tụ tới $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ theo phản ứng:



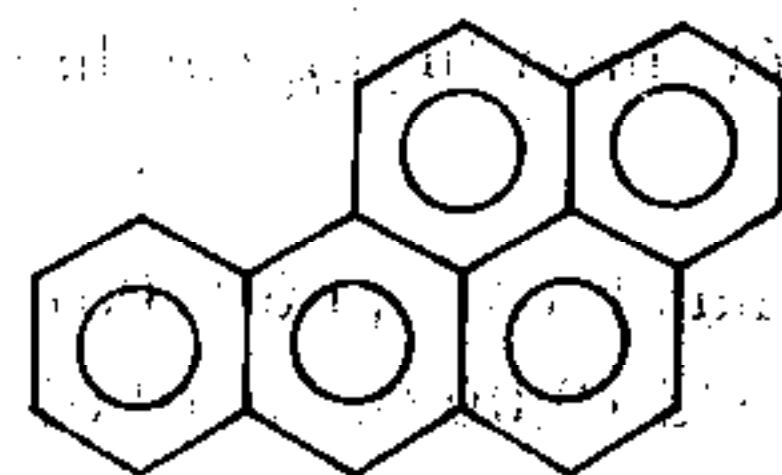
Phần lớn các PAH được hấp phụ trên những phần tử muối bồ hóng, sản phẩm sinh ra từ quá trình đốt nhiên liệu, chiếm tới 50% số lượng các hạt ở các vùng đô thị.

Về mặt hóa học, muối than là sản phẩm ngưng tụ của quá trình phân hủy các cacbua hydro. Muối than hấp phụ các cacbua hydro mạch vòng và các ôxyt kim loại khác.

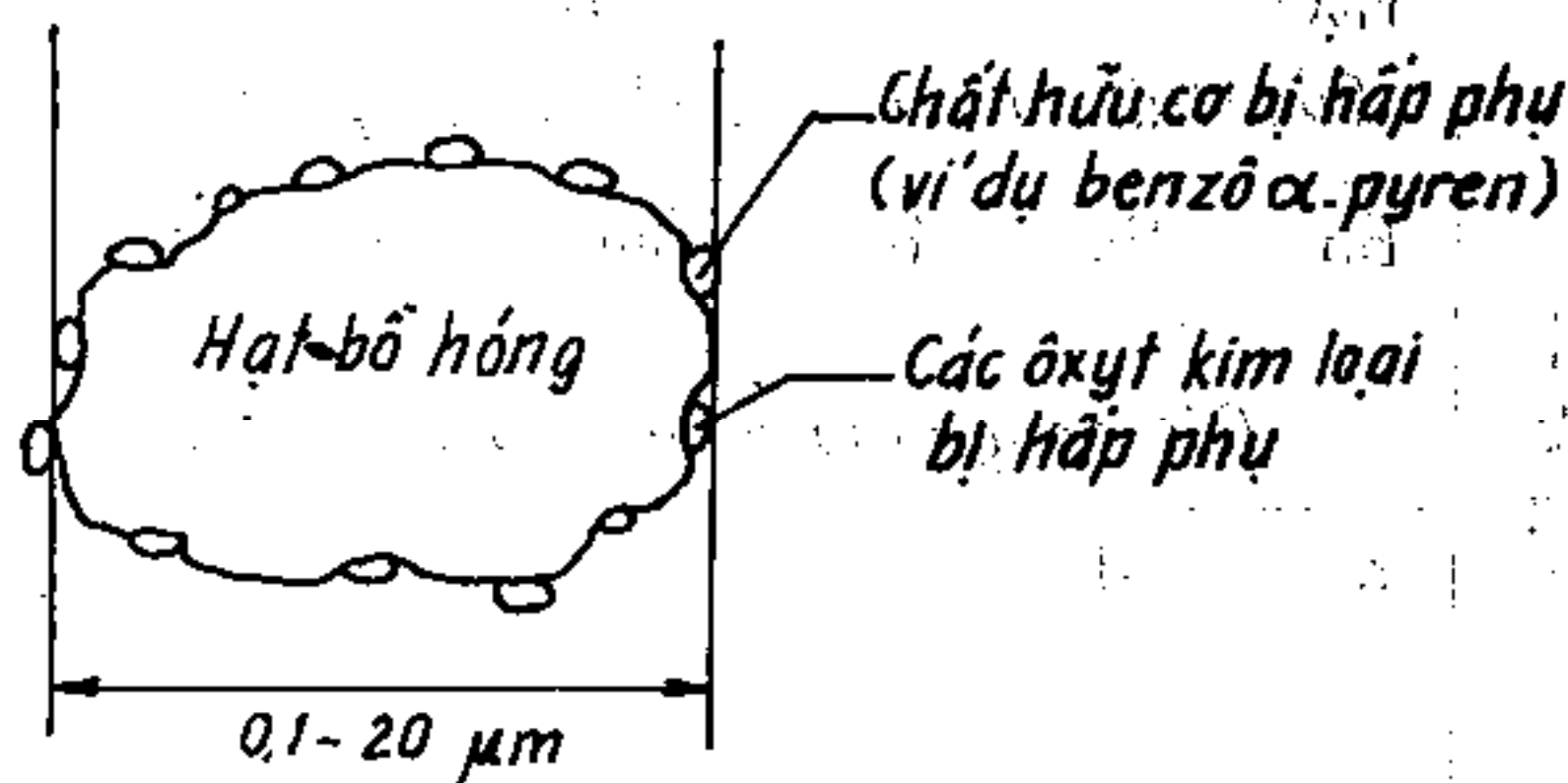
Thành phần hydro của muối bồ hóng vào khoảng 1-3% và ôxy vào khoảng 5-10% do quá trình ôxy hóa các phần của bề mặt.

Vì bề mặt riêng của hạt bồ hóng rất lớn nên nó đóng vai trò như một chất mang đối với các chất hữu cơ và các ôxyt kim loại gây độc như benzopyren, mangan, niken, magie...

Nhìn chung, các hạt trong khí quyển đi vào cơ thể qua đường hô hấp, trong đó những hạt có kích thước $0,1 \div 1 \mu\text{m}$ đi vào phổi và bị giữ lại ở đó, phản ứng với màng nhầy gây độc hại đến sức khỏe, vì vậy cần xử lý chúng bằng cách tách khỏi dòng khí.



Benzo- α -pyren



Hình II-8. Hạt bồ hóng chứa các ôxyt kim loại và các chất hữu cơ gây ung thư

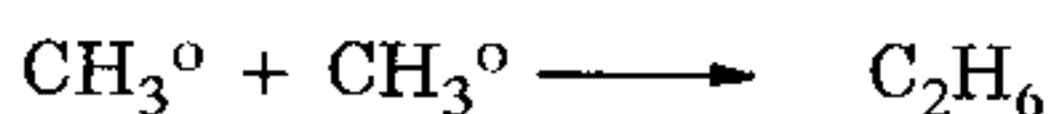
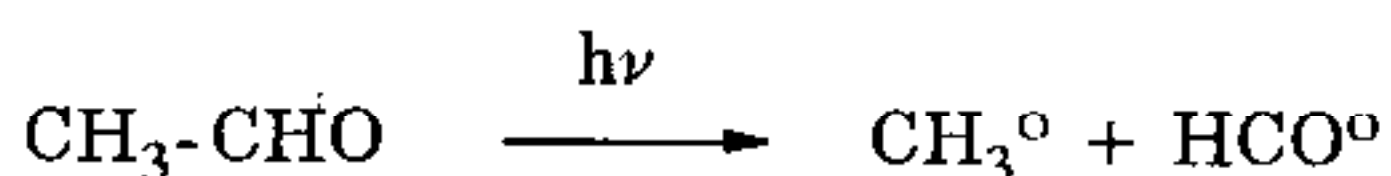
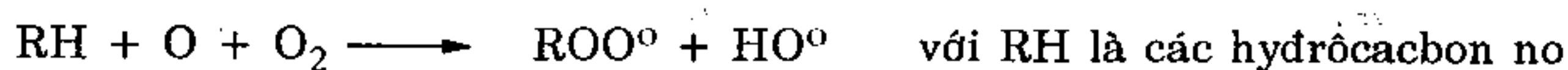
II.7.3. Ion và gốc hóa học

Ở tầng ion chủ yếu tồn tại các ion. Các ion dương (O_2^+ , O^+ , NO^+ ...) và điện tử tồn tại ở mức đáng kể trong tầng này. Chúng có một chu kỳ tồn lưu dài mà không có sự kết hợp lại để tạo thành những hình thái trung hòa do điều kiện loãng ở tầng khí quyển phía trên.

Các tia tử ngoại có khả năng liên kết đầu tiên với những ion ở tầng ion, ban đêm do không có tia tử ngoại, các ion dương chậm chạp liên kết

với các điện tử tự do tạo nên các hình thái trung hòa. Quá trình này xảy ra tương đối nhanh ở phía dưới của tầng ion, nơi mà các hình thái trên có nồng độ tương đối cao. Những ion ở vùng này còn chịu ảnh hưởng mạnh của từ trường Trái đất. Những chất còn lại tạo nên hai vành của các ion vòng quanh Trái đất.

Ngoài các ion, các gốc hóa học tự do sinh ra bởi bức xạ điện từ có thể tồn tại ở dạng nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử với những điện tử yếu có chu kỳ bán hủy ngắn ở tầng khí quyển loãng phía trên. Chúng có khả năng phản ứng cao. Chúng tham gia các phản ứng dây chuyền, trong đó, một trong những sản phẩm của mỗi phản ứng là các gốc tự do. Cuối cùng một trong những gốc tự do trong dây chuyền bị phân hủy và phản ứng dây chuyền được kết thúc. Ví dụ:



Các gốc tự do đóng vai trò quan trọng trong sự tạo thành khói quang hóa.

II.8. CÁC HỢP CHẤT CARBON TRONG KHÍ QUYỂN

Ở bảng thành phần khí quyển (bảng II.1), ta thấy các hợp chất carbon chủ yếu là CO_2 , CH_4 , CO ... ($CO_2 = 3 \cdot 10^5$ triệu tấn/năm, $CH_4 = 7 \cdot 10^2$ triệu tấn/năm, $CO = 1 \cdot 10^3$ triệu tấn/năm). Trong đó phần do con người tạo ra chiếm 2% đối với CO_2 , 3% đối với CH_4 và 10% đối với CO . Đó là nguyên nhân tạo nên nồng độ cao của các hợp chất carbon ở một số địa phương.

Métan (CH_4) là cacbua hydro duy nhất có nồng độ ở tầng đối lưu nằm ở mức 10^{-6} ppm. Tới nay người ta đã phát hiện có tới trên 500 hợp chất cacbua hydro khác nhau trong không khí sạch. Trong đó các alkan (etan), axetylen, benzen, toluen (hợp chất thơm) hầu như là do các hoạt động của con người sinh ra. Ngoài ra còn có isopren, các liên kết isopren (p-cymen, α -pinen, β -pinen, limonen...) và các hợp chất hữu cơ của clo trong đó có metylclorua tạo thành ở lớp bề mặt của đại dương có hàm lượng tương đối cao hơn cả (bảng II.7).

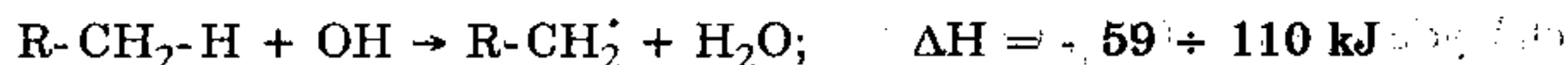
Bảng II.7. Nồng độ trung bình của các hợp chất liên kết cacbon trong không khí [3]

Hợp chất	Nồng độ, N*/cm ³	ppb
CO ₂	9,4.10 ¹⁵	350.000
CO	3.10 ¹²	100
CH ₄	4.10 ¹³	1600
C ₂ H ₆	2.10 ¹⁰	0,7
C ₂ H ₄	2.10 ⁹	0,09
C ₃ H ₈	1.10 ⁹	0,05
C ₂ H ₂	2.10 ⁹	0,09
C ₆ H ₆	1.10 ⁹	0,06
C ₇ H ₈	5.10 ⁸	0,02
CH ₃ Cl	1.10 ¹⁰	0,4
FCCl ₃	3.10 ⁹	0,1
F ₂ CCl ₂	3.10 ⁹	0,1
CCl ₄	3.10 ⁹	0,1

* N là số hạt

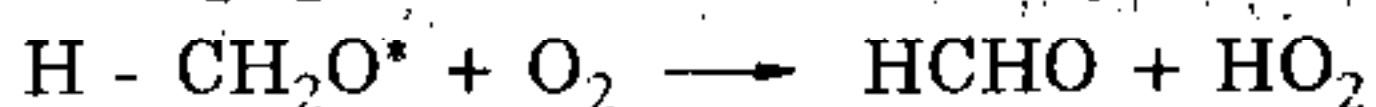
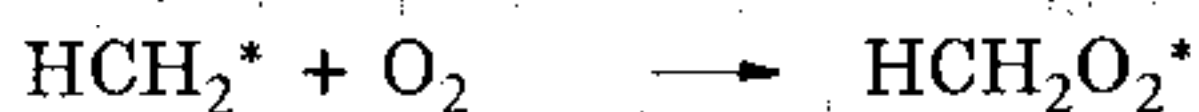
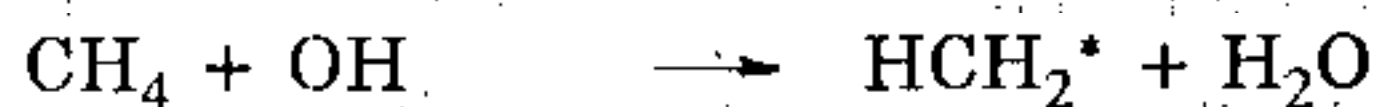
II.8.1. Phản ứng của alkan với gốc OH ở tầng đối lưu

Phản ứng của alkan với gốc OH ở tầng đối lưu là phản ứng sinh nhiệt:

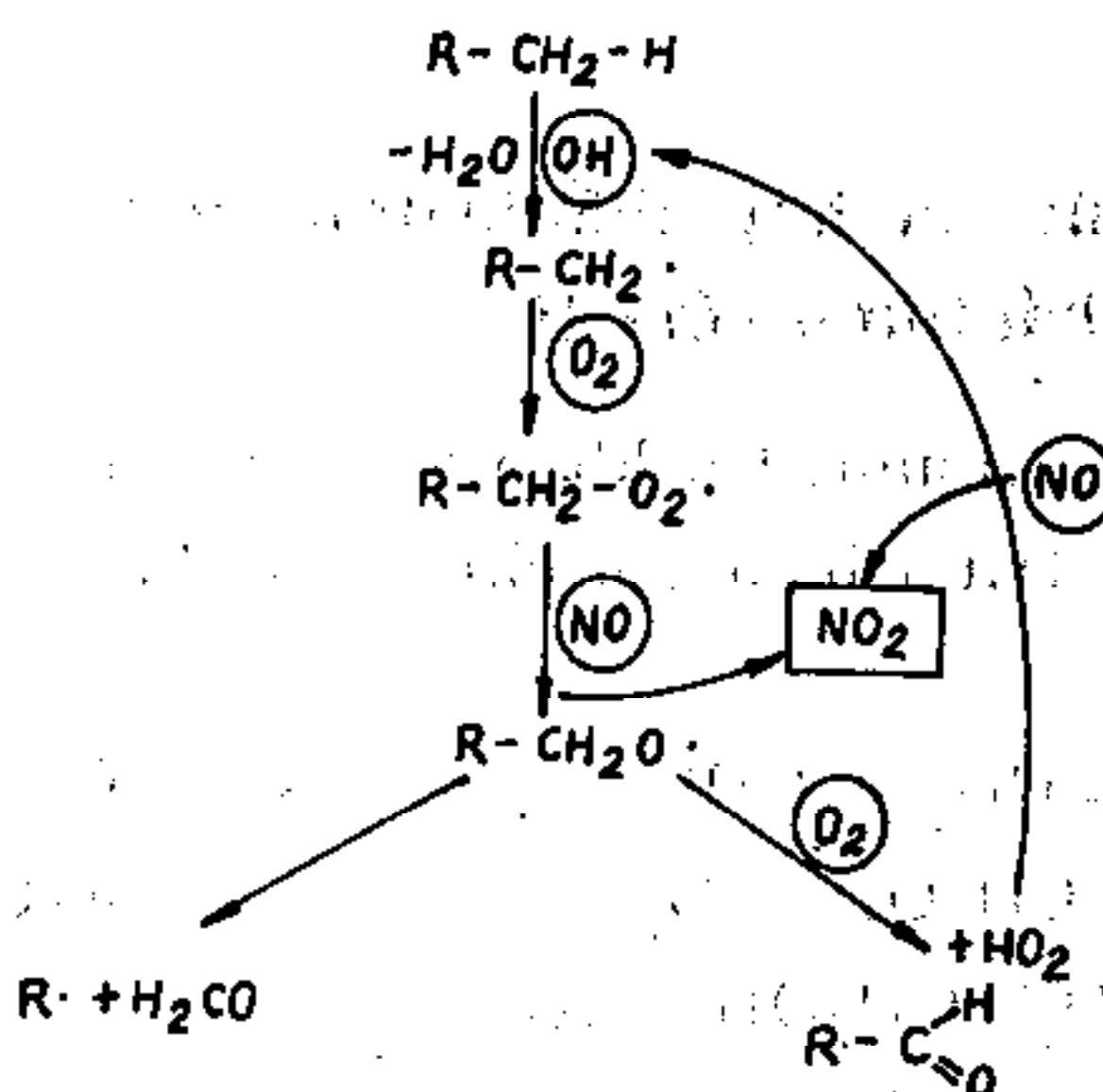
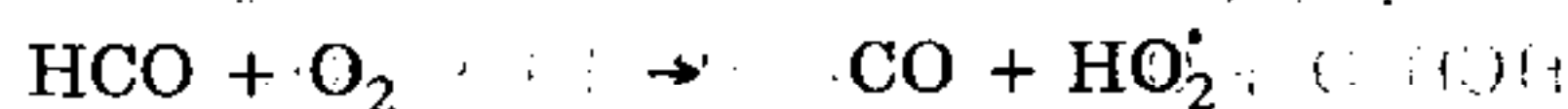


và cần rất ít năng lượng hoạt hóa ($E_A = 3 \div 15 \text{ kJ/mol}$). Việc tạo thành các gốc alkyl là bước xác định tốc độ của một phản ứng dây chuyền, trong đó có O₂ và NO phân tử tham gia và tạo thành aldêhit. Hình II-9 mô tả cơ chế phân hủy alkan ở tầng đối lưu:

Sản phẩm trung gian của quá trình là gốc alkylperôxy R - CH₂O₂^{*}, được NO khử tạo thành gốc alkôxy R - CH₂O^{*}. Ví dụ, quá trình biến đổi metan (CH₄, R = H) dẫn tới sự sinh thành formaldêhyt như sau:

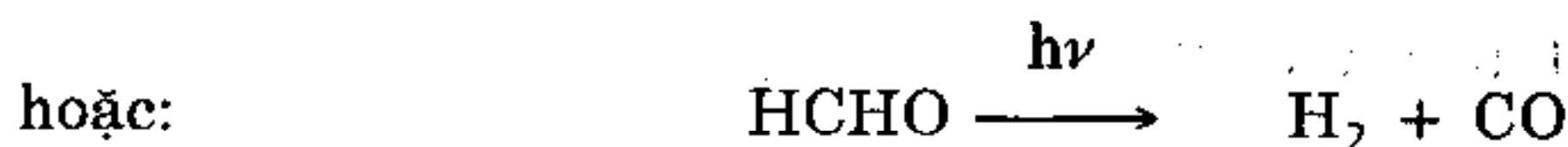
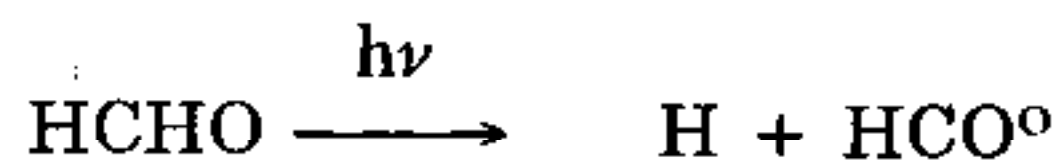


Formaldêhyt là bậc trung gian phản ứng để tạo thành CO nhờ quá trình quang hóa hoặc hóa học:



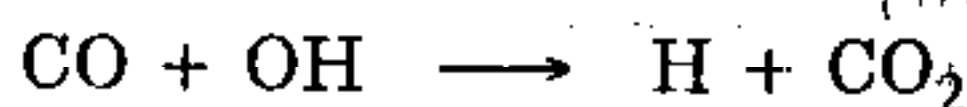
Hình II-9. Cơ chế phân hủy alkan ở tầng đối lưu

Phân tử formaldêhyt hấp thụ mạnh ở vùng tử ngoại ($\lambda = 295\text{mm}$) và rất yếu ở vùng nhìn thấy được ($\lambda = 370\text{mm}$). HCHO kích hoạt sẽ phân hủy theo phản ứng sau:



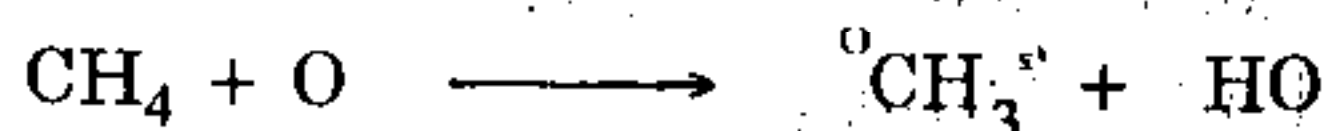
CO sinh ra được oxy hóa thành CO_2 nhờ gốc OH. Hầu như khoảng 50% CO trong khí quyển được sinh ra từ chuỗi các phản ứng oxy hóa metan.

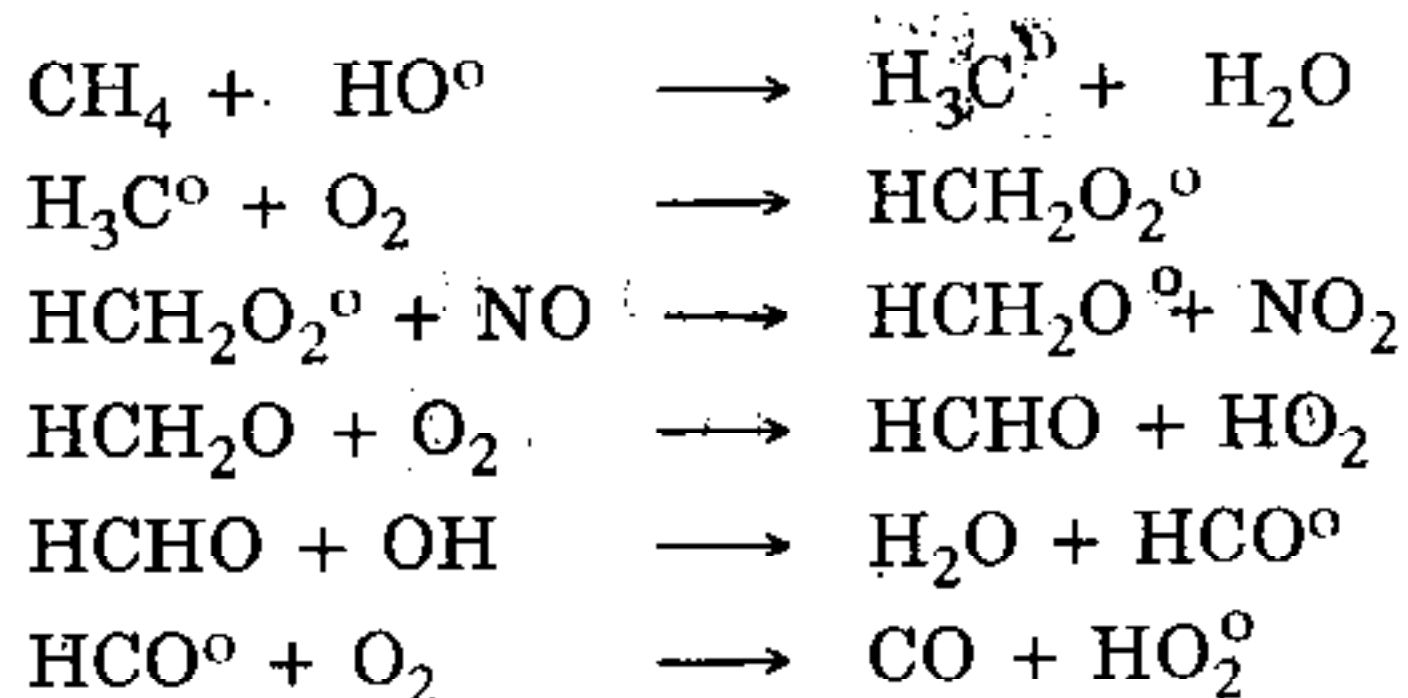
Vì phản ứng của CO với gốc OH sinh ra H và CO_2 :



là một biến đổi trội của hóa học khí quyển nên thời gian lưu của CO ngắn hơn của CH_4 . Trong quá trình oxy hóa alkan thì rượu không có vai trò gì.

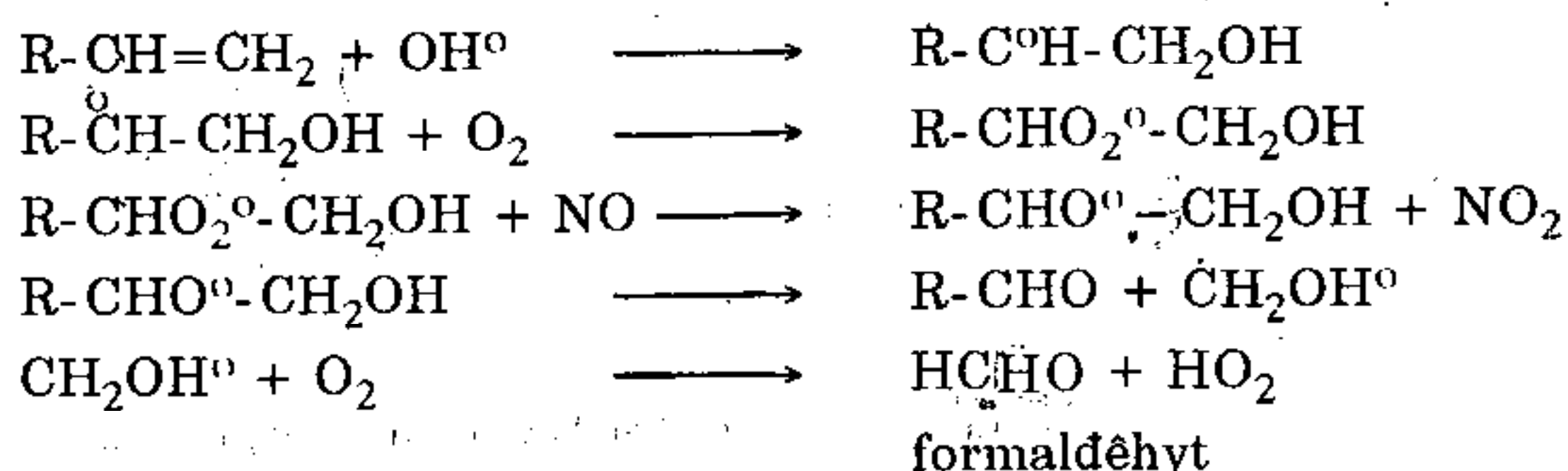
Ngoài ra còn có một cơ chế khác đối với quá trình oxy hóa alkan trong khí quyển, khi người ta cho rằng các alkan sẵn sàng tham gia phản ứng với O_3 , NO, NO_2 , các gốc tự do HCO° , HO° , O° ... và rất nhạy cảm với các bước của phản ứng hóa học và quang hóa. Ví dụ: [9]



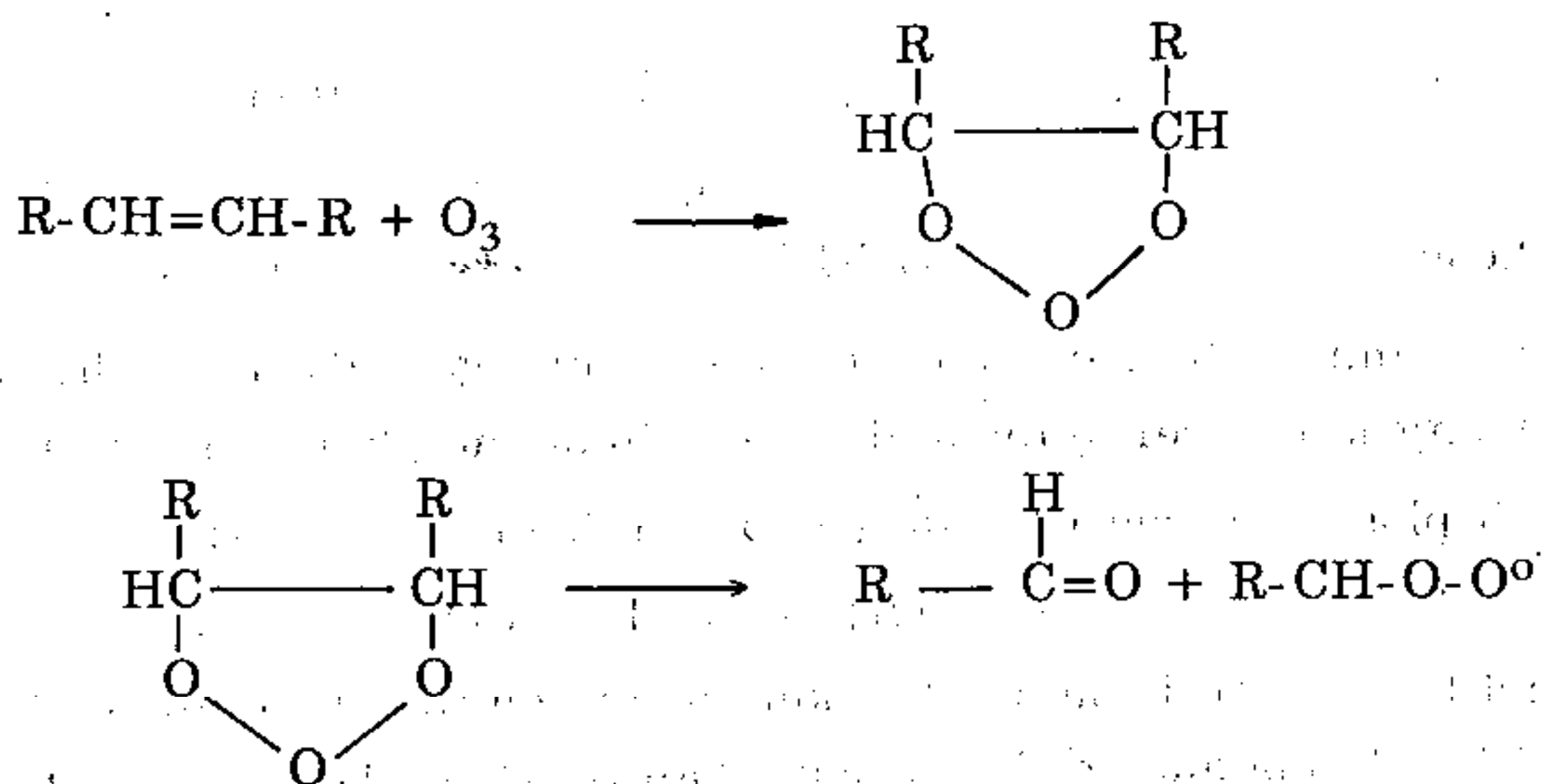


II.8.2. Phản ứng của các hợp chất hydrocacbua không no và các hợp chất thơm với OH

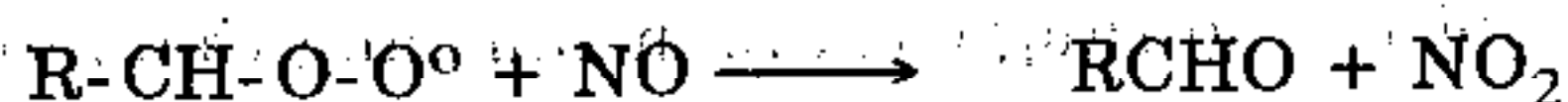
Với các hợp chất cacbua hydro không no và các hợp chất thơm thì gốc OH tham gia vào quá trình biến đổi chúng là chủ yếu so với gốc khác. Ví dụ với các ôlêfin: [3]



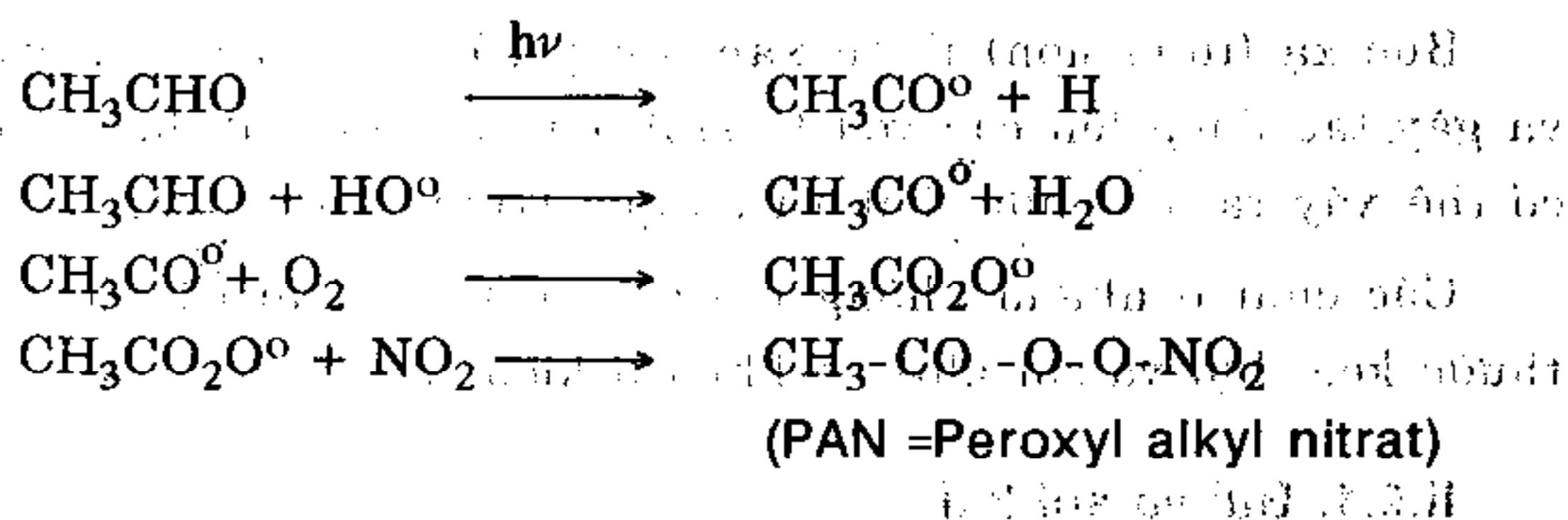
Bên cạnh đó, ôzôn có thể tham gia phản ứng với các cacbua hydro không no, phá vỡ liên kết đôi, tạo mạch vòng và phân ly thành aldêhyt với các hình thái gốc sau:



Đối với các gốc có liên kết ôxy thì NO tham gia phản ứng:



Các aldêhyt tạo thành do phản ứng ôxy hóa alkan hoặc do phản ứng ôxy hóa các ôlêfin cùng gốc có thể bị ôxy hóa hoặc quang hóa trở lại. Như vậy sẽ xuất hiện peroxy alkyl nitrat (PAN):

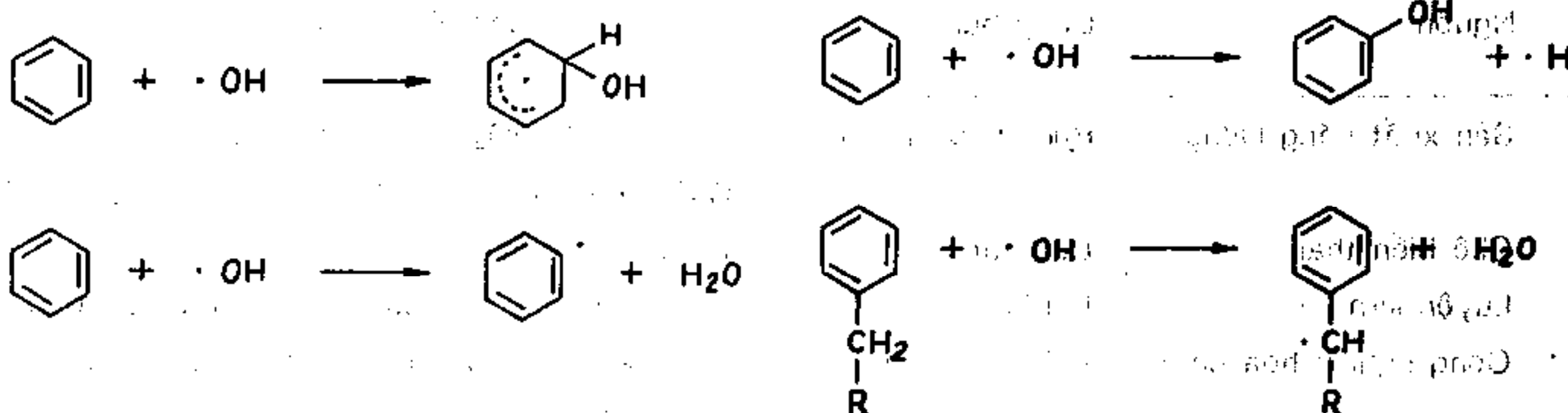


II.8.3. Phản ứng axetylen và gốc OH

Với axetylen và gốc OH thì sau một loạt các phản ứng với oxy hoặc NO₂, sẽ tạo thành các glyoxal hoặc các axit glyoxylic.

II.8.4. Phản ứng với các cacbua hydro thơm mạch vòng

Phản ứng các cacbua hydro thơm mạch vòng với gốc OH được các điều kiện bổ sung hoặc thay thế gốc hydro dưới các dạng khác nhau:



Sản phẩm phản ứng là phenol hoặc các sản phẩm mạch vòng.

II.9. CÁC CHẤT Ô NHIỄM KHÍ QUYỂN DO HOẠT ĐỘNG CỦA CON NGƯỜI

Khí quyển Trái đất có thể có quá trình tự làm sạch để cân bằng giữa quá trình ô nhiễm tự nhiên và trạng thái ổn định ở một mức độ ô nhiễm bình thường.

Nhưng các hoạt động của con người trước hết là kết quả của quá trình chuyển hóa và các quá trình nhiệt độ cao và trung bình (sản xuất năng lượng) dẫn tới việc tăng quá trình trao đổi chất trong khí quyển; qua đó mà giới hạn của quá trình tự làm sạch tự nhiên bị vượt quá giới hạn và kết quả là có sự thay đổi trong môi trường.

Sự phát xạ (emission) là việc sinh ra chất ô nhiễm trong khí quyển, có thể do tự nhiên và nhân tạo.

Bức xạ (immision) là sự xâm nhập của chất ô nhiễm vào hệ sinh thái và gây tác động lên các yếu tố sinh học và phi sinh học. Tác động bức xạ có thể xảy ra ở xa nơi phát xạ do quá trình vận chuyển vật chất.

Các chất ô nhiễm không khí có thể phân loại thành: hạt bụi với kích thước keo (bụi và sol khí) và khí với kích thước phân tử.

II.9.1. Bụi và sol khí

Bụi là những chất ở dạng rắn hay lỏng có kích thước nhỏ, nhờ sự vận động của không khí trong khí quyển mà nó có thể phân tán trong một diện rộng. Bụi được đặc trưng bằng thành phần hóa học, thành phần khoáng cũng như phân bố kích thước hạt. Bụi do hoạt động nhân tạo sinh ra từ các quá trình sản xuất công nghiệp và sinh hoạt của con người.

Nguồn gốc và thành phần bụi cho ở bảng II.8:

Bảng II.8. Nguồn gốc và thành phần của bụi

Nguồn	Dạng bụi	Thành phần chính
Sản xuất năng lượng	Bụi tro, bồ hóng	SiO ₂ , 2CaO.SiO ₂ , CaO, CaSO ₄ , CaCO ₃ , cacbon, Ca(AlO ₂) ₂
Chế biến than	Bụi than	Cacbon, bụi than cốc
Luyện kim	Bụi lò	Ôxyt kim loại, kim loại, phụ gia, bụi quặng
Công nghiệp hóa chất	Bụi công nghiệp	Sunphat, clorit, phôtphat, Ca, ôxyt kim loại, nhựa.
Công nghiệp xây dựng	Bụi khoáng	Ximăng, thạch cao, bụi xỉ
Công nghiệp thủy tinh	Bụi thủy tinh	Thạch anh, silicat, ôxyt kim loại, phi kim loại
Giao thông	Bụi đường phố	Dầu, bồ hóng, cặn cao su, hơi hữu cơ, hợp chất chì
Nông nghiệp	Phân bón, bụi lúa, bụi thức ăn gia súc	Phân bón, thuốc trừ sâu
Công nghiệp gỗ	Bụi gỗ	Xenlulô
Công nghiệp dệt	Bụi sợi	Vải bông, vải sợi nhân tạo

Hàng năm trên thế giới con người thải vào khí quyển khoảng 200 triệu tấn bụi.

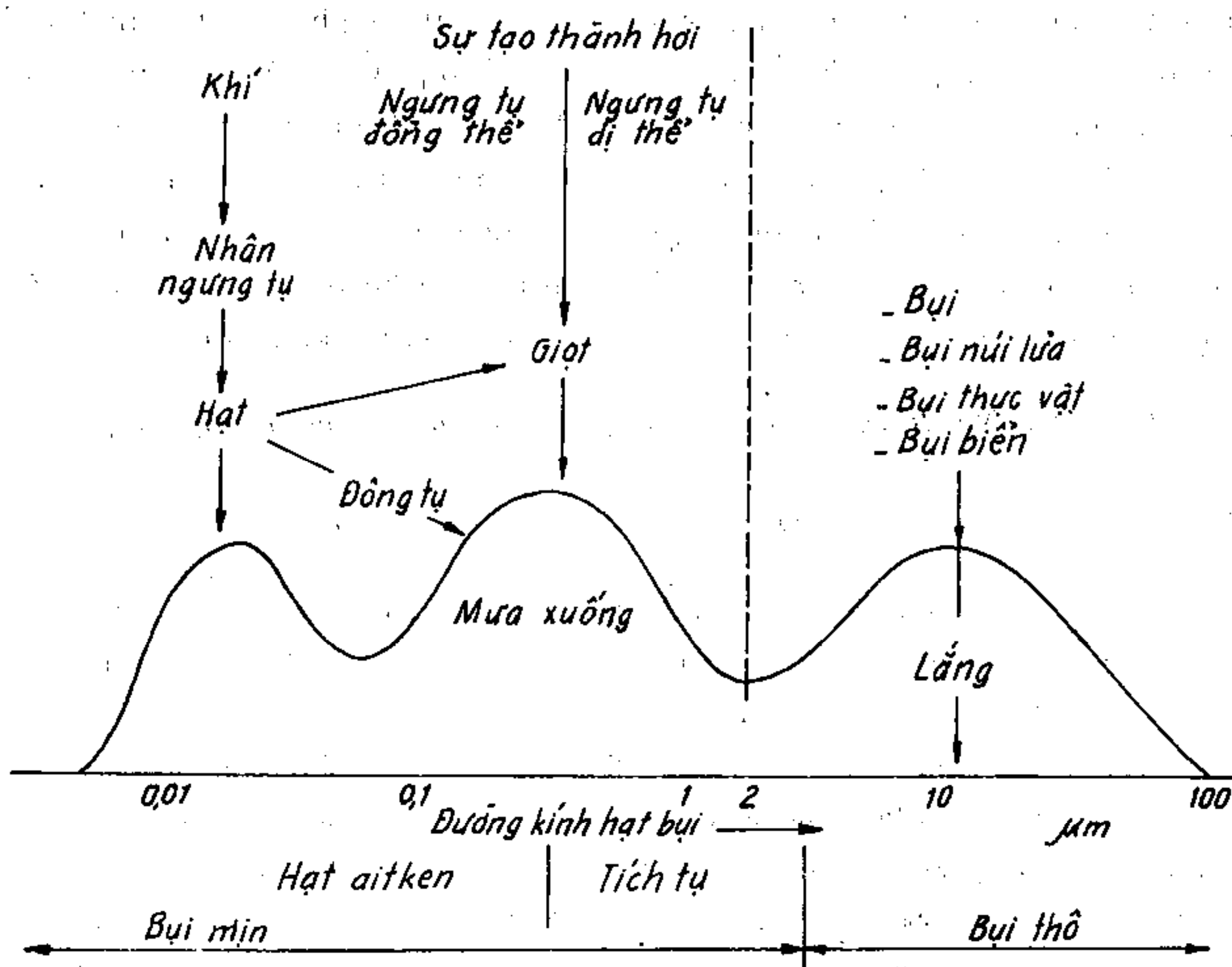
Sol khí là hỗn hợp những hạt keo lơ lửng phân tán trong không khí với kích thước $d_p < 1 \mu\text{m}$, chúng tương đối bền, khó lắng và là nguồn gốc tạo ra các nhân ngưng tụ, hình thành mây mưa.

Bụi trong khí quyển có thể chia làm ba loại với kích thước khác nhau được phân biệt bởi nguồn gốc và tính chất như sau:

a. Hạt có đường kính nhỏ hơn $0,3 \mu\text{m}$ là những nhân ngưng tụ, có thể vận động như những phân tử khí. Nó xuất hiện nhờ quá trình ngưng tụ và được tách khỏi các hạt lớn nhờ hấp phụ.

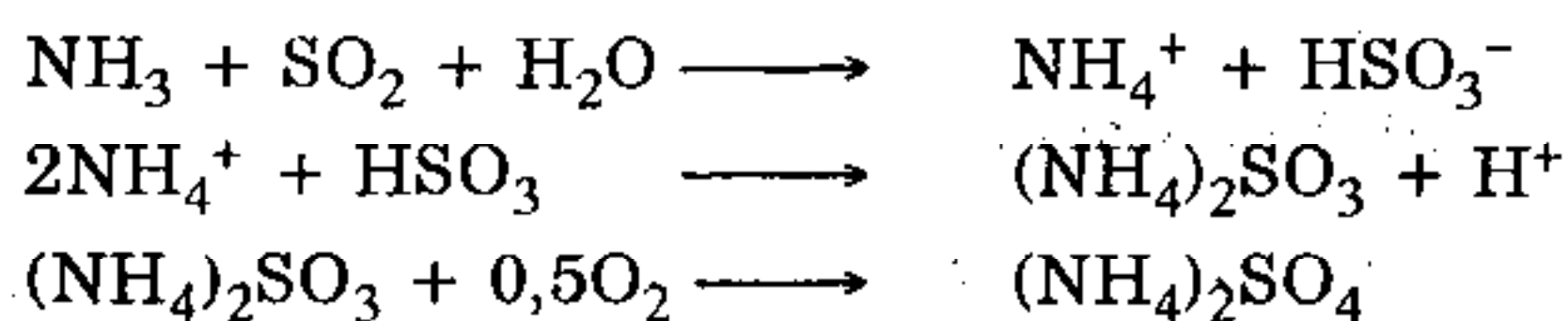
b. Hạt có $0,3 \leq d_p \leq 3 \mu\text{m}$ xuất hiện do quá trình kết hợp của những hạt nhỏ hơn. Chúng chuyển động theo qui luật Brown và được tách khỏi khí nhờ mưa rơi hoặc rửa nước. Thời gian lưu của chúng thường nhỏ hơn thời gian hợp thành những hạt lớn hơn.

c. Hạt có $d > 3 \mu\text{m}$ xuất hiện trước hết do sự phân tán cơ học (phân ly nhỏ) của những hạt lớn và được thu hồi lại qua quá trình lắng.



Hình II-10. Kích thước hạt bụi trong khí quyển

Thành phần hóa học của sol khí và bụi phụ thuộc nhiều vào kích thước trung bình của hạt. Các ôxyt SiO_2 , Al_2O_3 và CaO là những thành phần chính trong các hạt này. Ở một số vùng, các sol khí có kích thước nhỏ ($d_p < 3 \mu\text{m}$) chứa 25 ÷ 50% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ được tạo thành do phản ứng trung hòa trong khí quyển như sau:



Tác hại ô nhiễm của bụi và sol khí là ở chỗ chúng có khả năng tạo hợp chất với một số kim loại hiếm. Nồng độ của chúng được xác định bởi áp suất hơi bão hòa của các hợp chất tương ứng. Một số kim loại như Cd, Pb, Zn, Cu, Sb... thường tích tụ trong các hạt nhỏ ($d_p \leq 0,25 \mu m$), những kim loại khác (Fe, Mn, Cr) tích tụ trong những hạt lớn hơn.

Bụi và sol khí là phương tiện chính để chứa kim loại nặng trong khí quyển. Bảng II.9 đưa ra nguồn gốc và tác hại của các kim loại này.

Bụi và sol khí gây ô nhiễm khí quyển, ảnh hưởng tới cân bằng sinh thái, là nguồn gốc gây nên sương mù, cản trở phản xạ của tia mặt trời. Bụi và sol khí làm nhiễm độc các cơ quan sinh học và những phản phi sinh học khác nhau do ảnh hưởng hóa học và cơ học của chúng. Ô nhiễm bụi dẫn tới thay đổi pH ở phần trên bề mặt Trái đất (tro bụi có tính kiềm) và tích tụ các chất độc (kim loại nặng, hợp chất cacbua hydro thơm ngưng tụ...) trên bề mặt thực vật cây trồng. Con người phản ứng với chất độc dạng bụi như ăn mòn da, mắt và cơ quan hô hấp, gây bệnh bụi phổi (silikose, asbestose) và nó còn liên kết với các nguồn khác (khí axit, cacbua hydro) tạo thành khói mù.

Bảng II.9. Nguồn gốc và ảnh hưởng của một số kim loại trong khí quyển [2]

Kim loại	Nguồn gốc	Ảnh hưởng
Ni	Công nghiệp hóa chất và chế biến than, dầu mỏ	Gây ung thư
Be	Chế biến than và kỹ thuật hạt nhân	Nhiễm độc phế quản
B	Chế biến than, sản xuất kính	Nhiễm độc ở nồng độ cao
As	Gia công than, thuốc trừ sâu, chất tẩy	Gây ung thư
Se	Gia công than, sản xuất axit H_2SO_4	Độc, gây ung thư
Hg	Công nghiệp hóa chất, điện tử	Độc cao
V	Công nghiệp dầu mỏ, hóa chất (xúc tác)	Độc
Cd	Công nghiệp luyện kim	Rối loạn trao đổi chất, hại thận, hại men tiêu hóa
Pb	Giao thông, bột màu	Nhiễm độc phổi, thần kinh
Cu	Khối thải, công nghiệp luyện đồng	Độc
Mn	Công nghiệp mỏ	Độc
Cr	Công nghiệp mạ	Gây ung thư (Cr^{6+})
Ag	Phim, ảnh	Thay đổi màu da
Zn	Công nghiệp luyện kim màu, khí thải	Gây độc ở nồng độ cao

II.9.2. Các chất ô nhiễm dạng khí

Chất ô nhiễm dạng khí gồm khí và hơi, tồn tại trong khí quyển ở điều kiện tự nhiên. Phần khí ô nhiễm sinh ra do các hoạt động của con người ở

mức độ toàn cầu rất khác nhau, chủ yếu là SO_2 và một số các chất khác (CO , CO_2 , NO_x , hợp chất hữu cơ và một số nguyên tố vết). Trong quá trình sản xuất năng lượng và chuyển hóa vật chất cũng như trong các nhà máy sản xuất năng lượng, giao thông vận tải, thường sinh ra chất gây ô nhiễm khí, những chất này có tác động tới môi trường khí ở các khu vực đó rất rõ nét. Khoảng 2/3 nguồn ô nhiễm do các hoạt động của con người lại tập trung ở trên một phạm vi chỉ chiếm 5% bề mặt Trái đất. Bảng II.10 chỉ ra nguồn gốc và ảnh hưởng của một số chất ô nhiễm dạng khí quan trọng đối với môi trường. Bảng II.11, đưa ra các số liệu về các chất ô nhiễm sinh ra trong các quá trình đốt cháy nhiên liệu.

Bảng II.10. Nguồn gốc và tác động của một số khí đối với môi trường [5]

Tên	Nguồn	Lượng toàn cầu, Mt/năm	Do nhân tạo, %	Tác động
CO_2	Hô hấp ở động thực vật, sản xuất khoáng và năng lượng	870.000	2	Hiệu ứng nhà kính
SO_2	Sản xuất năng lượng Sản xuất hóa chất H_2SO_4 Sản xuất giấy, giao thông	390	53	Tạo mù axit, khói khô, mưa axit
NO_x	Sản xuất năng lượng, một số hóa chất (HNO_3 , NH_3) giao thông	170	33	Tăng tác dụng phá hủy tầng ôzôn, khói quang hóa, mưa axit
Freon (fluoclo mêtan)	Chất tái lạnh, chất trợ trong chế biến bột xốp, mỹ phẩm, chất chống cháy	0,6	100	Hiệu ứng nhà kính, phá hủy ôzôn
CO	Quá trình cháy, ôxy hóa hợp chất CH	700	21	Phá hủy ôzôn, rối loạn tầng bình lưu
CH_4	Nông nghiệp, gia công, khí đốt, dầu mỏ	350	16	Hiệu ứng nhà kính, tăng nhiệt
Hợp chất cacbua phi kim loại	Gia công chế biến dầu khí, chất hữu cơ	1000	6	Phân hủy ôzôn
NH_3	Nông nghiệp, công nghiệp	-	-	Tạo sol khí
N_2O	Quá trình khử nitrit (phân bón)	25	10	Tải nhiệt, phá hủy ôzôn ở tầng bình lưu

Bảng II.11. Các chất ô nhiễm sinh ra do đốt nhiên liệu; Kg.T.J⁻¹ [2]

Nhiên liệu	Bụi	SO ₂	NO _x	CO	Kim loại
Than gầy	50	200-1000	200-1000	15	1
Than nâu	65	500	250	15	1
Dầu mỏ	10	100-1500	50-500	15	0,1
Khí đốt	10	200	30-300	15	0,1

Sau đây là một vài chất khí ô nhiễm điển hình.

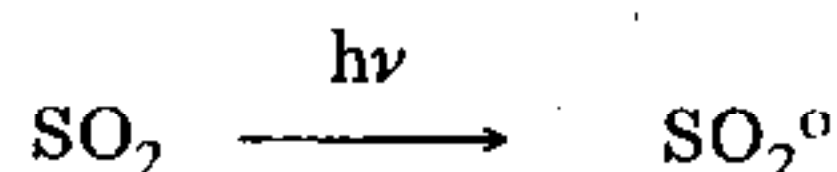
II.9.2.1. Khí sunfuro (SO₂) và các hợp chất lưu huỳnh

a. Khí sunfuro (SO₂)

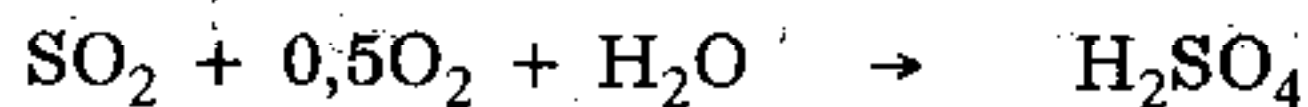
Khí sunfuro là chất khí không màu, có mùi hăng cay khi nồng độ trong khí quyển là 1 ppm. Sunfuro là sản phẩm chủ yếu của quá trình đốt cháy các nhiên liệu có chứa lưu huỳnh (các nhà máy nhiệt điện thường là nguồn phát sinh ra nhiều SO₂ trong khí thải). Ngoài ra còn phải kể đến các quá trình tinh chế dầu mỏ, luyện kim, sản xuất axit sunfuric, tinh luyện quặng đồng, kẽm, chì, thiếc... sản xuất xi măng và giao thông vận tải cũng là những nơi phát sinh ra nhiều khí SO₂.

Khí SO₂ là một chất khí ô nhiễm khá điển hình. Trong khí quyển, SO₂ có thể tham gia một số phản ứng sau:

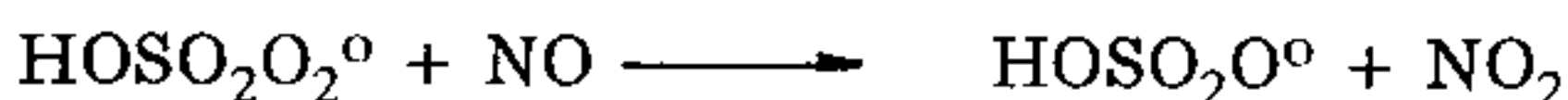
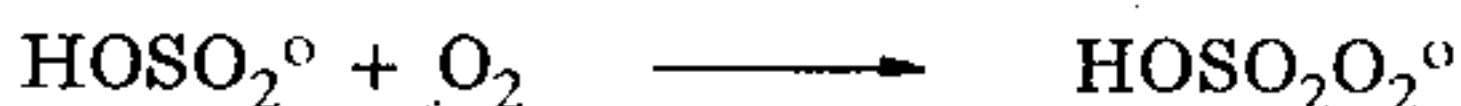
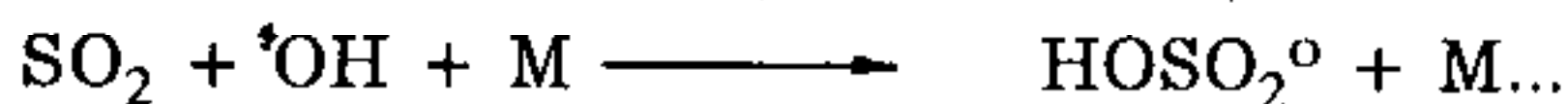
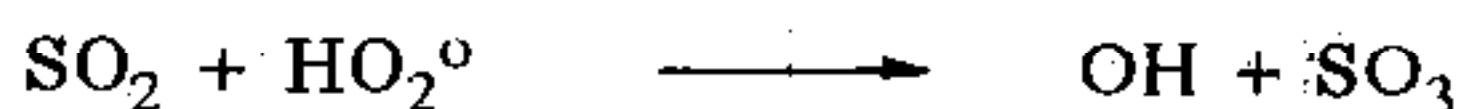
SO₂ tham gia phản ứng quang hóa khi hấp thụ tia bức xạ mặt trời trong khoảng bước sóng $\lambda = 300 \div 400$ nm, ở áp suất thấp và sinh ra SO₂ kích hoạt:



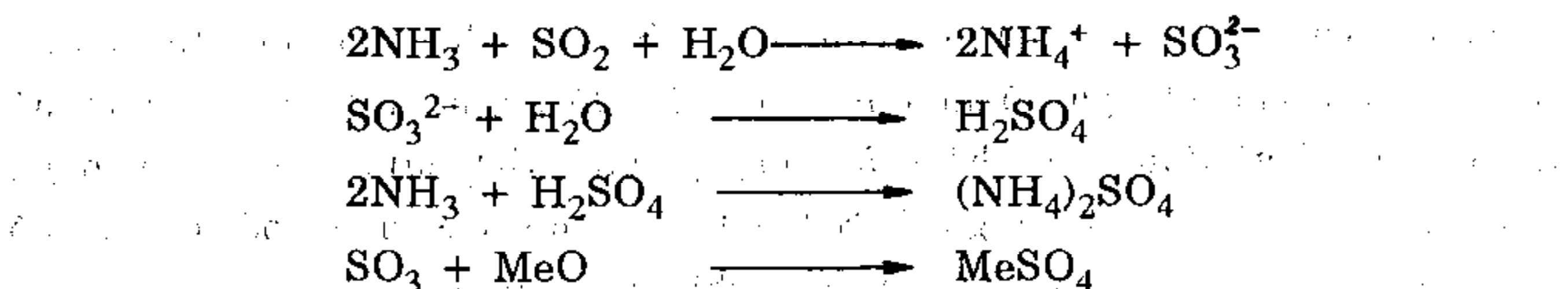
Trong điều kiện bình thường, với nồng độ 5÷30 ppm khi độ ẩm không khí là 32÷90% và có mặt các NO_x, C_nH_m cùng các thành phần quang hóa khác thì SO₂ tham gia phản ứng tạo thành H₂SO₄:



SO₂ tham gia phản ứng hóa học với một số gốc sinh ra từ quá trình quang hóa: [7]

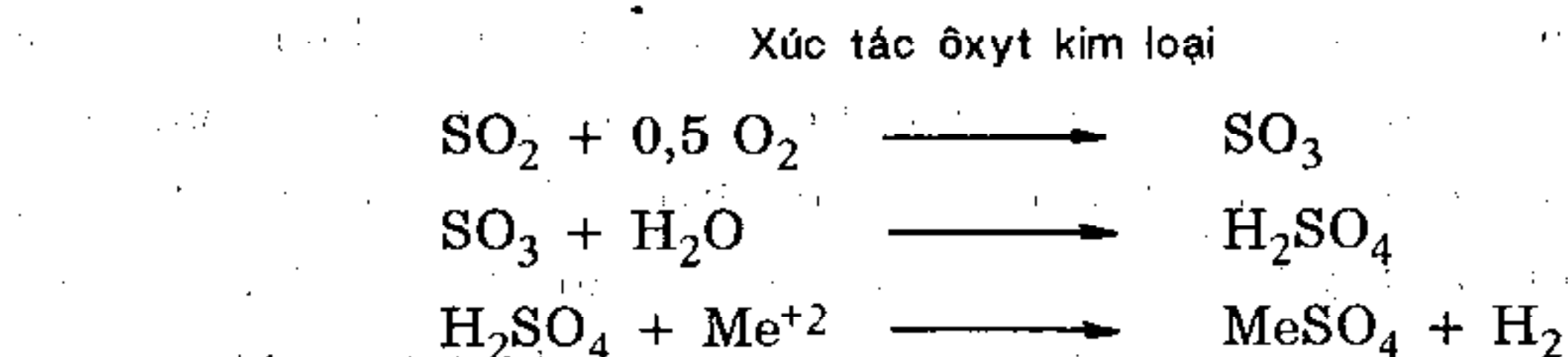


SO₂ tham gia phản ứng hóa học trong những giọt nước chứa muối kim loại hoặc với NH₃ tạo nên sunfat:



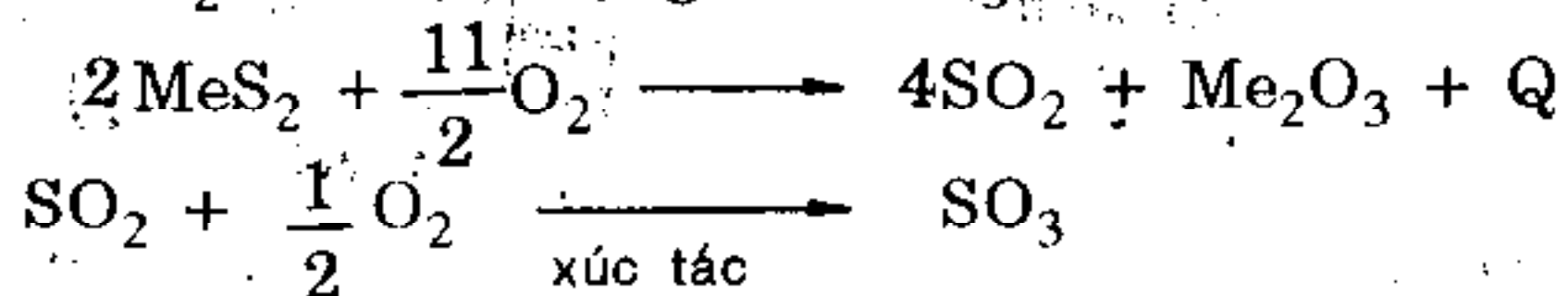
Trong đó Me là các ion kim loại như: Mn²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺...

SO₂ tham gia phản ứng vào các phân tử rắn, trong khí quyển SO₂ có thể bị hấp phụ vào những hạt rắn như mồ hôi, bụi than và một số chất rắn khác. Những chất rắn đóng vai trò xúc tác cho phản ứng SO₂ với nước, trong đó:

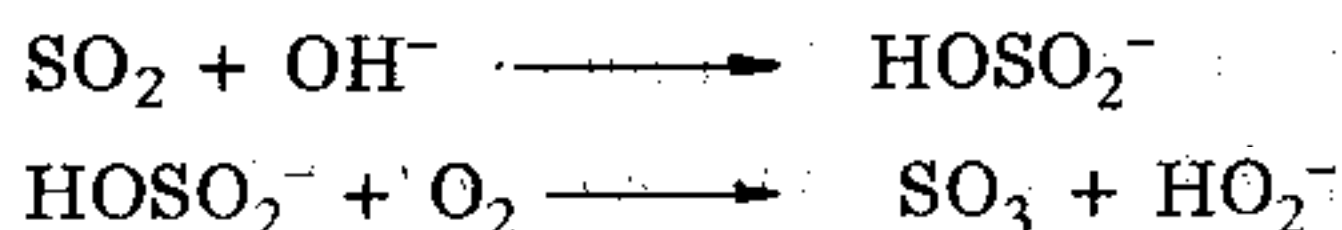


SO₂ là một trong những nguồn gây ô nhiễm chính trong khí quyển và gây ảnh hưởng tới sức khỏe con người (đường hô hấp), độ bền vật liệu, gây mưa axit.

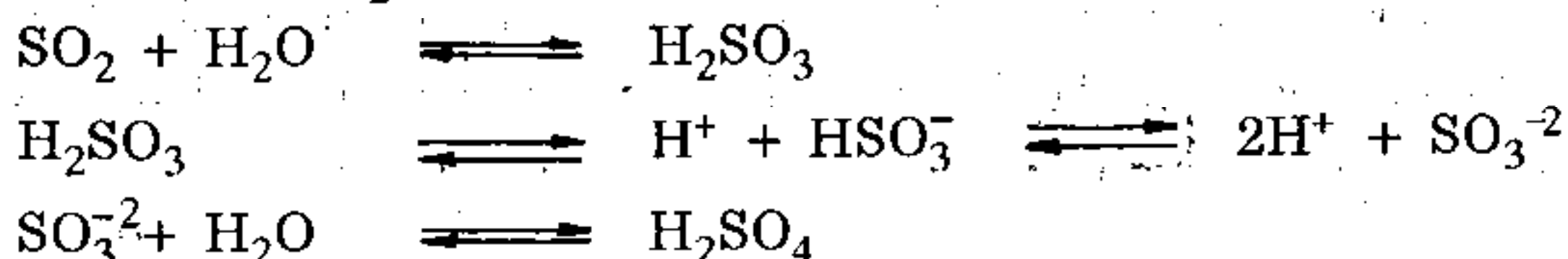
Dầu và than đá nói chung chứa một lượng lưu huỳnh (0,5÷6%) dưới dạng các hợp chất vô cơ hoặc hữu cơ. Khi những nhiên liệu này bị đốt sẽ chuyển thành SO₂ và một lượng nhỏ SO₃. Ví dụ:



SO₂ trong khí quyển ở những điều kiện thích hợp có thể biến đổi một phần thành SO₃ nhờ các phản ứng sau:



và SO₂ có thể phản ứng với H₂O trong khí quyển để thành hơi axit H₂SO₄:

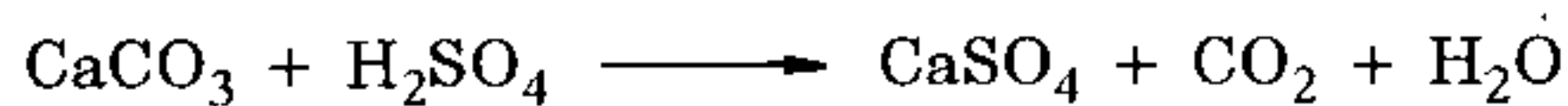


Hơi axit gặp lạnh sẽ ngưng tụ thành mù axit, chúng tồn tại lơ lửng trong không khí hoặc hấp thụ thêm hơi nước tạo thành những giọt axit loãng H₂O-H₂SO₄ và đó là nguyên nhân gây nên những cơn mưa axit ở một

số vùng công nghiệp.

SO₂ là khí tương đối nặng (phân tử lượng 64) nên thường ở gần mặt đất, ngang với tầm sinh hoạt của con người. SO₂ có khả năng hòa tan trong nước cao hơn các khí gây ô nhiễm khác nên dễ phản ứng với cơ quan hô hấp của người và động vật. Khi hàm lượng thấp, SO₂ làm sưng niêm mạc, khi hàm lượng cao (> 0,5 mg/m³) SO₂ gây tức thở, ho, viêm loét đường hô hấp. Khi có mặt đồng thời SO₂ và SO₃, chỉ cần ở nồng độ thấp chúng cũng sẽ có tác động hợp lực, phản ứng sinh lý phát sinh mạnh hơn so với phản ứng của từng chất khí riêng biệt, thậm chí gây co thắt phế quản mạnh và ở nồng độ cao có thể dẫn đến nguy hiểm chết người.

SO₂ làm thiệt hại đến mùa màng, làm nhiễm độc cây trồng. Mưa axit làm đất và nước bị ô nhiễm bởi SO₂ và SO₃ trong khí quyển. Không khí bị ô nhiễm do SO₂, SO₃ có thể làm bạc màu các tác phẩm nghệ thuật, ăn mòn kim loại và làm giảm độ bền của các vật liệu vô cơ, hữu cơ. Ngoài ra ô nhiễm SO₂ còn làm giảm tầm nhìn trong khí quyển. Khí SO₂ và SO₃ kết hợp với các hạt bụi lơ lửng trong khí quyển tạo nên những hạt bụi có độ ô nhiễm nặng hơn. Ví dụ, với công trình xây dựng bằng đá cẩm thạch, việc ô nhiễm khí quyển bởi SO₂ sẽ gây hại nghiêm trọng cho công trình vì sự thay thế đá vôi bằng hợp chất sunfat theo phản ứng sau:



Canxi sunfat sinh ra trên bề mặt công trình là chất tan trong nước, dễ trôi theo nước mưa, tạo vết và làm sứt mòn bề mặt công trình. Mặt khác, SO₂ cũng làm hư hỏng và giảm tuổi thọ các sản phẩm vải nilon, tơ nhân tạo, đồ dùng da, giấy...

b. Khí sunfuahyđrô (H₂S)

Sunfuahyđrô là một chất khí độc hại, không màu sắc nhưng có mùi trứng thối rất khó chịu. Trong công nghiệp, khí này xuất hiện trong khí thải của các quá trình sử dụng nhiên liệu hữu cơ chứa sunfua, các quá trình tinh chế dầu mỏ, các quá trình tái sinh sợi hoặc ở khu vực chế biến thực phẩm, rác thải của thành phố do các chất hữu cơ bị thối rửa dưới tác dụng của vi khuẩn. Hàng năm có khoảng 3 triệu tấn H₂S được sinh ra từ công nghiệp. Ngoài ra, H₂S còn sinh ra ở các vết nứt núi lửa, hầm lò khai thác than, cống rãnh, hồ nước cạn, bờ biển, ao tù... nơi có các động thực vật thối rửa.

Ở nồng độ thấp (~ 5 ppm) H₂S gây nhức đầu, khó chịu. Ở nồng độ cao (> 150 ppm) có thể gây tổn thương màng nhầy của cơ quan hô hấp. Ở nồng độ cao hơn (~ 500 ppm) H₂S gây la cháy, viêm phổi và khi đạt đến nồng

độ 700-900ppm, H_2S nhanh chóng xuyên màng túi phổi và thâm nhập vào mạch máu, có thể gây tử vong. [7]

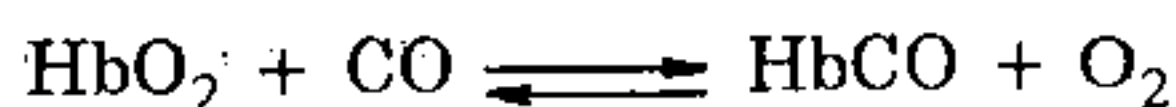
Đối với thực vật, H_2S làm tổn thương lá cây, làm rụng lá và giảm sinh trưởng.

II.9.2.2. Các ôxyt cacbon

Các ôxyt cacbon chiếm tỷ lệ lớn nhất trong các khí gây ô nhiễm môi trường không khí. Ôxyt cacbon (CO) là khí không màu, không mùi vị, sinh ra khi đốt cháy nhiên liệu chứa cacbon ở điều kiện thiếu không khí hoặc các điều kiện kỹ thuật không được khống chế nghiêm ngặt như nhiệt độ cháy, thời gian lưu của khí ở vùng nhiệt độ cao, chế độ phân phối khí buồng đốt, hàm lượng ôxy trong khí cháy thấp... Ví dụ nếu khống chế tốt điều kiện kỹ thuật của nhà máy nhiệt điện (dùng than) sẽ có thể tiết kiệm được 30% tổng số nhiên liệu rắn và giảm được 50% lượng CO trong khí thải.

Ôxyt cacbon (CO) còn sinh ra trong lĩnh vực giao thông, tại các nhà máy sản xuất năng lượng dùng than, một số ngành công nghiệp và quá trình thiêu đốt các chất thải rắn. Hàng năm có khoảng 250 triệu tấn CO do các hoạt động sản xuất của con người sinh ra. [7]

Tác hại của khí CO đối với con người và động vật xảy ra khi nó tác dụng với hồng cầu (hemoglobin) trong máu, tạo thành một hợp chất bền vững:



làm giảm hồng cầu. Từ đó làm giảm khả năng hấp thụ ôxy của hồng cầu để nuôi dưỡng tế bào cơ thể.

Con người nhạy cảm với CO hơn là động thực vật. Ngộ độc ôxyt cacbon nhẹ (< 1% CO) để lại di chứng hay quên, thiếu máu. Ngộ độc nặng gây ngất, lên cơn giật, liệt tay chân và có thể dẫn đến tử vong trong vài ba phút khi nồng độ CO_2 vượt quá 2%. [7]

Thực vật khi tiếp xúc với CO ở nồng độ cao (100÷ 10000 ppm) sẽ bị rụng lá, xoắn quăn, cây non chết yếu.

Điôxyt cacbon (CO_2) vốn có trong thành phần của không khí sạch nhưng nó có thể được phát sinh khi đốt cháy hoàn toàn nguyên, nhiên liệu chứa cacbon và trong quá trình hô hấp quang hợp của động thực vật. Hàng năm, chỉ riêng trong lĩnh vực chế biến và sử dụng than đá, con người đã thải vào khí quyển 20.10^9 tấn CO_2 , một nửa lượng CO_2 này sinh ra được hơi nước và sinh vật hấp thụ, số còn lại sẽ lưu tồn trong khí quyển. [8]

Khí cacbonic (CO_2) ở nồng độ thấp không gây nguy hiểm cho người và

vật nhưng ở nồng độ cao sẽ là chất nguy hại. Trên phạm vi toàn cầu thì khi hàm lượng CO_2 trong khí quyển tăng cao sẽ dẫn tới hiện tượng tăng nhiệt độ của Trái đất do "hiệu ứng nhà kính".

Theo những dự báo gần đây thì nhiệt độ của Trái đất sẽ tăng lên $1,5 \div 4,5^\circ\text{C}$ vào năm 2050 nếu như ngay từ bây giờ con người không có biện pháp khắc phục hiệu ứng nhà kính.

II.9.2.3. Các hợp chất nitơ

Các ôxyt nitơ (NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 ...viết tắt là NO_x) xuất hiện trong khí quyển qua quá trình đốt nhiên liệu ở nhiệt độ cao, qua quá trình ôxy hóa nitơ trong khí quyển do tia sét, sét, núi lửa..., các quá trình phân hủy bằng vi sinh vật và các quá trình sản xuất hóa học có sử dụng các hợp chất nitơ...

Trong các ôxyt nitơ thì NO_2 và NO là hai thành phần quan trọng có vai trò nhất định trong quá trình hình thành khói quang hóa và gây ô nhiễm môi trường.

Hàng năm có khoảng 48 triệu tấn NO_x do các hoạt động của con người sinh ra.

a. Ôxyt nitơ

Ôxyt nitơ (NO) là một chất khí không màu, không mùi, không tan trong nước. NO có thể gây nguy hiểm cho cơ thể do tác dụng với hồng cầu trong máu, làm giảm khả năng vận chuyển ôxy, gây bệnh thiếu máu.

Ôxyt nitơ ở hàm lượng thấp rất khó bị ôxy hóa thành NO_2 nhưng ở hàm lượng cao rất dễ bị ôxy hóa thành NO_2 nhờ ôxy của không khí.

b. Đioxyt nitơ (NO_2)

Đioxyt nitơ (NO_2) là một chất khí màu nâu nhạt, mùi của nó có thể bắt đầu được phát hiện ở nồng độ 0,12 ppm. NO_2 rất dễ hấp thụ bức xạ tử ngoại, dễ hòa tan trong nước và tham gia vào phản ứng quang hóa. NO_2 là loại khí có tính kích thích. Khi tiếp xúc với niêm mạc, tạo thành axit qua đường hô hấp hoặc hòa tan vào nước bọt rồi vào đường tiêu hóa, sau đó vào máu. Ở hàm lượng $15 \div 50$ ppm, NO_2 gây nguy hiểm cho tim, phổi và gan.

NO_2 tác dụng với hơi nước trong khí quyển tạo thành HNO_3 , axit này ngưng tụ và tan trong nước, theo mưa rơi xuống mặt đất, gây nên những cơn mưa axit làm thiệt hại cây cối, mùa màng...

Ngoài ra NO_2 và NO_x còn có thể làm phai màu thuốc nhuộm vải, làm hư hỏng vải bông, ăn mòn kim loại và sinh ra các phân tử nitrat.

c. Amôniac (NH_3)

Amôniac (NH_3) có trong các hệ thống thiết bị làm lạnh sử dụng amôniac, các nhà máy hóa chất sản xuất phân đạm, sản xuất axit nitric, các quá trình phân giải chất hữu cơ động thực vật...

Amôniac có mùi khó chịu và gây viêm đường hô hấp cho người, động vật, gây loét giác mạc, thanh quản, khí quản - Amôniac thường gây nhiễm độc cấp tính.

Đối với thực vật bị nhiễm độc NH_3 ở nồng độ cao gây bệnh lá cây bị trắng bạch, đốm lá, giảm tỷ lệ nảy mầm hạt giống và thân cây bị lùn.

Amôniac dễ hòa tan trong nước, gây nhiễm độc cá và các sinh vật trong nước.

II.9.2.4. Các hợp chất chứa halôgen

Các hợp chất HF và SiF_4 xuất hiện trong quá trình sản xuất phân bón phốtphat, công nghiệp gốm sứ, luyện nhôm, sản xuất gạch...

Các hợp chất HCl và Cl_2 sinh ra trong các quá trình gia công chế biến có sử dụng clo (quá trình clo hóa), quá trình điện phân muối ăn sản xuất xút, các cơ sở gia công chế biến kim loại có tẩy rửa bằng HCl , quá trình thiêu đốt chất dẻo, giấy và rác thải công nghiệp. Khi người hít phải khí clo, nó có thể đi vào phế quản, phế nang. Clo sẽ tiếp xúc với các chất nhạy ướt ở mô sống của cơ thể, tạo ra HClO vượt qua màng tế bào và phá hủy các tế bào, clo tạo nên dẫn suất nitơ clo hóa.

Các khí này chỉ ở nồng độ rất nhỏ cũng gây độc, nhiễm độc nặng và có khả năng gây ô nhiễm trong những vùng lãnh thổ lớn. HF gây bệnh sụn xương, viêm phế quản, tổn thương răng.

HF hạn chế độ sinh trưởng của cây, làm rụng quả, lép quả. HCl làm giảm độ bóng mỡ của lá, gây thương tổn cho cây trồng, tổn thương vật nuôi, giảm lượng sữa.

II.9.2.5. Các hợp chất hữu cơ

Các hợp chất của hydro và cacbon, cũng như các hợp chất hữu cơ nói chung chiếm khá nhiều trong số các chất gây ô nhiễm khí quyển. Chúng sinh ra chủ yếu do các quá trình cháy không hoàn toàn ở các động cơ, quá trình sản xuất ở các nhà máy lọc dầu, quá trình khai thác, vận chuyển nhiên liệu dầu, xăng, các sự cố rò rỉ của đường ống dẫn khí đốt, trong nhiều ngành công nghiệp, sử dụng các dung môi hữu cơ như sơn, in, dệt, nhuộm... Người ta đã phát hiện tới hàng nghìn các hợp chất hữu cơ khác nhau có thể gây

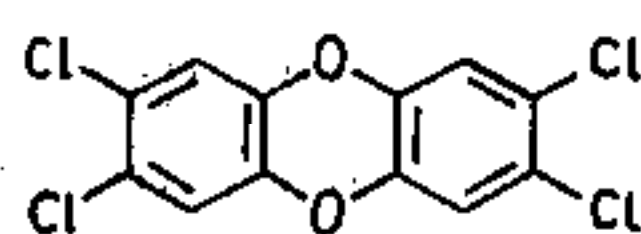
ô nhiễm khí. Chúng có thể là các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi tồn tại trong các hạt bụi rắn hay lỏng. Chúng bao gồm nhiều loại từ các hợp chất hữu cơ đơn giản như metan tới hydrocacbua thơm, alcohol, aldehyt, keton, este, hợp chất hữu cơ của halogen cũng như hợp chất hữu cơ có chứa liên kết lưu huỳnh hoặc nitơ.

Các hợp chất hữu cơ thường rất độc đối với cơ thể người và vật. Một số hợp chất hữu cơ như benzen và PAH (hợp chất cacbua hydro thơm đa nhân) có thể là nguyên nhân gây bệnh ung thư. Một số hợp chất hữu cơ halogen là xúc tác cho quá trình phân hủy ôzôn ở tầng bình lưu. Một số chất hữu cơ hoạt tính lại xúc tiến cho quá trình phân hóa vật chất và đặc biệt một số chất hữu cơ gây ô nhiễm do mùi như các mercaptan và aldehyt.

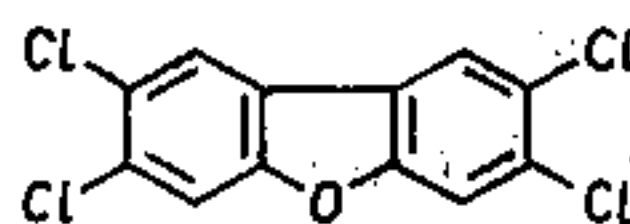
Mùi vị xuất hiện trong một số ngành công nghiệp như thuộc da, giấy, hóa chất, chế biến rác và chế biến thực phẩm. Mùi có thể do các hợp chất của nitơ như amôniac, amin sinh ra, hoặc hợp chất của lưu huỳnh như H_2S , mercaptan hoặc do các axit béo, các axit amin, cũng như các hợp chất liên kết cacbonyl gây nên, có khi là hỗn hợp nhiều chất gây mùi.

Mùi gây cảm giác khó chịu, có khi còn kèm theo cả nhiễm độc và là nguyên nhân gây bệnh cho con người.

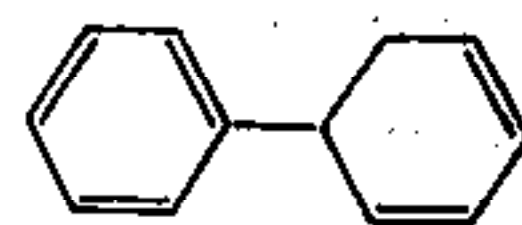
Pôlyclorin dibenzôđiôxin (PCDD) và dibenzôfuran là hai hợp chất hữu cơ độc hại đã được chú ý từ 20 năm trước. Đó là những liên kết của ete thơm (vòng phenyl) với một hoặc hai nguyên tử ôxy và các liên kết với clo ở các mức độ khác nhau. Số lượng và vị trí của các nguyên tử clo ảnh hưởng nhiều tới tính chất hóa học và mức độ độc hại của những hợp chất này. Sau đây là cấu trúc của các chất độc hại đó.



2,3,7,8 - TCDD
Dibenzôđiôxin



2,3,7,8 - TCDF
Dibenzôfuran



Biphenyl

Hình II-11. Cấu trúc hóa học của pôlyclorin dibenzôđiôxin và biphenyl

Các hợp chất dibenzôđiôxin và furan sinh ra trong quá trình đốt cháy các hợp chất hữu cơ có chứa clo như clobenzen, phenol, biphenyl hay clo-biphenyl ete. Ngoài ra còn sinh ra do phản ứng của các chất hữu cơ khác với clo trong các quá trình clo hóa hoặc những phản ứng cháy không

hoàn toàn của các chất có chứa điôxin... Những chất này xuất hiện ngày càng nhiều trong chất thải ở các nước có nền công nghiệp phát triển cao.

Điôxin và furan là những chất rất độc. Ở hàm lượng thấp cũng gây các bệnh về da, phụ nữ có thai khi tiếp xúc với những chất này sẽ sinh con thiếu tháng hoặc quái thai. Nhiễm độc nặng sẽ gây nên các bệnh về gan, máu, kể cả ung thư và tử vong. Động vật bị nhiễm điôxin và furan sẽ giảm trọng lượng tới 50% và sẽ chết trong vòng 2-3 tuần.

II.9.2.6. Ôzôn và các khói quang hóa (photochemical smoke)

Ôzôn O_3 trong khí quyển chủ yếu tập trung ở phần dưới của tầng bình lưu, ở độ cao từ 25 - 40 km so với bề mặt trái đất. Ôzôn được tạo thành và phân hủy dưới tác dụng của tia tử ngoại Mặt trời (xem phần II.5.2).

Tuy chỉ tồn tại ở hàm lượng thấp, ở tầng bình lưu (3,5 - 10 ppm) nhưng lớp ôzôn này đóng vai trò cực kỳ quan trọng đối với sự sống trên Trái đất, vì nó hấp thụ các tia tử ngoại sóng ngắn (240 nm - 320 nm) không cho đi vào Trái đất gây nguy hiểm cho sinh vật.

Sự hấp thụ các tia tử ngoại này tỏa nhiệt góp phần duy trì sự tuần hoàn giữa tầng đối lưu, tầng bình lưu và tầng trung gian.

Trong khí quyển ở tầng đối lưu, hàm lượng ôzôn xấp xỉ 1 ppm, ở độ cao sát mặt biển, hàm lượng ôzôn khoảng 20 - 40 ppb và đạt cực đại vào mùa hè từ 40 - 60 ppb [5]. Khi hàm lượng ôzôn cao hơn hàm lượng thường có trong tự nhiên thì nó sẽ gây tác hại đối với người và vật.

Ôzôn tham gia vào phản ứng quang hóa và cùng với sản phẩm của phản ứng quang hóa là các gốc hoạt tính như OH, NO, O, O_2 , HO_2 ... lại tiếp tục tham gia phản ứng với các hợp chất hydrocacbua (là những chất không thể hấp thụ các tia sóng ngắn), và các ôxyt nitơ có trong khí quyển sẽ hình thành hàng loạt các chất ô nhiễm thứ cấp như formadêhyt, andêhyt, và perôxyacetyl nitrat (còn gọi là PAN, $C_2H_3O_5N$) (xem phần II.8.2). Tập hợp tất cả các chất trên hình thành khói quang hóa trong khí quyển.

Ôzôn và các khói quang hóa là những chất có tính ôxy hóa cao, dễ tham gia vào các phản ứng đối với các cơ quan trong cơ thể người và vật. Ví dụ trong khí quyển:

Hàm lượng ôzôn > 0,3 ppm.: Kích thích cơ quan hô hấp, gây xưng tấy và dát bóng

Hàm lượng ôzôn 1 ÷ 3 ppm: Mệt mỏi đau đầu sau 2h tiếp xúc

Hàm lượng ôzôn > 8 ppm: Rối loạn chức năng phổi, ôxy hóa các enzym, protein, amniacit, lipid, gây nguy hiểm

Hàm lượng ôzôn 0,2 ppm: Kìm hãm sinh trưởng, giảm sản lượng

Hàm lượng ôzôn 15 ÷ 20 ppm: Gây bệnh đốm lá, khô héo mầm non,

Nói chung ôzôn và PAN khi ở hàm lượng thấp gây cay, đau nhói mắt, đau đầu mệt mỏi. Ở hàm lượng cao gây xuất huyết, phù nề, khô cổ họng, già hóa màng phổi, hẹp đường khí.

Đối với thực vật, ôzôn làm tổn thương nhiều loại thực vật, phá hoại tế bào của lá, gây bệnh đốm lá, xạm lá, hạn chế quá trình trao đổi chất của thực vật, gây bệnh nguy hại cho chất diệp lục và giảm độ sinh trưởng của chồi non, mầm nhánh và giảm lượng hạt.

Gần đây, các nhà khoa học đã phát hiện thấy hàm lượng ôzôn ở một số nơi trong khí quyển phần dưới của tầng bình lưu, ở Nam cực, đã giảm đi đáng kể. Đây là mầm mống của lỗ thủng tầng ôzôn gây nguy hiểm cho Trái đất.

Khi tầng ôzôn bị thủng, các tia tử ngoại sóng ngắn từ Mặt trời có thể dễ dàng tới bề mặt Trái đất. Các tia này rất nguy hiểm đối với các tế bào mặt ngoài của động vật và thực vật bậc cao cũng như đối với các sinh vật đơn bào (tảo, vi khuẩn, protoza)... Chúng cũng phá hủy gen tế bào và gây bệnh xạm da. Người ta còn thấy có liên quan đến bệnh ung thư da khi cường độ các tia tử ngoại sóng ngắn đi xuống Trái đất tăng lên không được ôzôn hấp thụ. Đồng thời nhiệt độ Trái đất sẽ tăng lên kéo theo nhiều biến đổi nguy hại cho Trái đất.

Nguyên nhân của hiện tượng suy giảm tầng ôzôn là do một số chất ô nhiễm đi vào khí quyển đã tham gia tích cực vào quá trình phân hủy ôzôn, điều này sẽ được bàn tới ở phần sau.

Bảng II.12. Các chất ô nhiễm sinh ra từ một số quá trình quan trọng

Ngành sản xuất công nghiệp	Nguồn sinh ra chất ô nhiễm	Loại và chất ô nhiễm
Quá trình cốc hóa	Buồng lò đốt	Bụi, CO, NH ₃ , H ₂ S, C _n H _m
Sản xuất xi măng	Khu vực nghiền đập	Bụi với các thành phần khác nhau
	Lò quay	Bụi, NO và một ít SO ₂ , CO, H ₂ S, NO _x , CO, HCl, HF
Sản xuất thủy tinh	Lò nấu thủy tinh	Bụi, NO _x , SO ₂
Luyện gang	Lò nấu	Bụi chứa kim loại nặng, SO ₂ , NO _x , CO,
	Lò luyện	HCl, HF
		Bụi (Pb, Zn, Cd, As, H ₂ S, HCN, CO...)
Luyện thép	Buồng thổi ôxy	Bụi mịn (khói nâu) chứa ôxyt sắt, CO

Phân xưởng đúc	Lò đúc	Bụi, CO, chất hữu cơ, mùi
	Tạo khuôn	Khí không màu, có vị chua, có mùi xăng
Sản xuất dầu mỏ	Thiết bị đốt, biến đổi và tách, kho cung cấp phân phối	SO ₂ , NO _x , bụi hữu cơ C _m H _n , H ₂ S
Sản xuất giấy	Thiết bị nấu dung dịch sunfit	SO ₂ , SO ₃ , mercaptan (RSH)
Sản xuất H ₂ SO ₄	Tháp tiếp xúc	SO ₂ , SO ₃ , acid H ₂ SO ₄
Sản xuất HNO ₃	Tháp oxy hóa	NO, NO ₂
Sản xuất phân bón	Thùng hỗn hợp	Bụi của nguyên liệu thô, liên kết của flo, clo, NH ₃ , muối amôn
Công nghiệp đường	Lò nấu	SO ₂ , NO _x , bụi vôi bột

Bảng II.13. Một số chất gây ô nhiễm và tác hại đối với sức khỏe con người [5]

Chất ô nhiễm	Tác hại
SO ₂	Khí không màu, có vị axit từ nồng độ 0,6 mg/m ³ , ảnh hưởng tới hệ hô hấp, hòa tan trong lớp màng của mắt, miệng, mũi, cổ họng; gây khó thở, loét niêm mạc
SO ₂ + bụi	Tăng tác hại của SO ₂ . Những hơi khí xâm nhập vào sâu bên trong cơ quan hô hấp, tạo H ₂ SO ₄ , tăng thêm các bệnh hô hấp, gây tổn thương phổi, màng phổi.
NO ₂	Màu nâu, có mùi từ nồng độ 0,2 mg/m ³ , tính axit, khí gây viêm loét đường hô hấp, hòa tan vào màng nhầy, gây bệnh đường hô hấp.
NO	Không màu, không mùi, ít tan trong nước, tạo với hồng cầu trong máu thành chất không vận chuyển oxy, dễ bị oxy hóa thành NO ₂ , và gây tác hại như NO ₂
CO	Khí không mùi, kết hợp với hồng cầu tạo chất không vận chuyển oxy. Ảnh hưởng tới hệ thần kinh trung ương và hệ tuần hoàn máu; đau đầu, mệt mỏi, giảm trí nhớ, mất ngủ
O ₃	Không màu (ở nồng độ cao có màu xanh), có mùi từ nồng độ 0,05 mg/m ³ , chất có tính oxy hóa mạnh, tính ăn mòn mạnh đối với hệ hô hấp, ít tan trong nước, ảnh hưởng tới hoạt động của phổi do oxy hóa các protein, axit amin, men, mỡ... giảm khả năng miễn dịch, gây ho, đau mắt. Ôzôn là thành phần của khói quang hóa gây ô nhiễm

H ₂ S	Khí không màu, có mùi trứng thối. Từ nồng độ 1,6-5µg/m ³ gây khó thở, loét giác mạc, đường hô hấp, ảnh hưởng tới thần kinh, mệt mỏi, nhức đầu, mất ngủ.
Các hợp chất halogen	Có rất nhiều chất, một số rất độc, ảnh hưởng tới da, tới quá trình trao đổi chất và hại các bộ phận như gan, thận, ảnh hưởng tới trung ương thần kinh và các mô mỡ trong cơ thể.
Cl ₂ , HCl	Khí Cl ₂ màu vàng lục, có mùi từ nồng độ 0,15-0,3 mg/m ³ . Khí HCl: không màu. Gây nhiễm độc đường hô hấp, hấp thụ ở lớp màng nhầy, mũi, phổi, miệng, mắt... có thể gây chết người ở nồng độ cao. Dễ phân tán ở diện rộng.
HF	Chất oxy hóa mạnh, làm rối loạn cân bằng canxi, gây bệnh sụn xương và răng; ngộ độc cây trồng. Dễ phân tán ở diện rộng.
HCHO	Không màu, có mùi mạnh, gây loét mắt và đường hô hấp. Nghi ngờ đây là nguyên nhân gây bệnh ung thư.
Keton, phenol, mercaptan	Mùi mạnh, gây viêm loét mắt và hệ hô hấp (sinh ra từ các quá trình cháy không hoàn toàn các chất hữu cơ, dầu mỡ).
Bezen (C ₆ H ₆)	Không màu, mùi nhẹ đặc trưng, gây ô nhiễm không khí ở dạng hơi benzen, thâm nhập qua đường hô hấp, gây viêm phổi. Tồn tại trong mỡ và khớp, ảnh hưởng tới chuyển hóa của gan, nhiễm độc hệ thống tạo máu, gây bệnh ung thư do nghề nghiệp.
PAH (pôlycylin arômatic hydrocacbon) (hợp chất cacbua hydro thơm đa vòng)	Nhiều hơn 100 loại khác nhau sinh ra do quá trình cháy không hoàn toàn, thường bị các hạt bụi hấp thụ (trong khói thuốc lá hay trong mỡ hóng). Một số chất này có khả năng gây bệnh ung thư mà tiêu biểu là benzôpyren.
Mồ hóng	Bụi than mịn có hấp phụ PAH, sẽ mang PAH vào đường hô hấp. Mồ hóng sinh ra từ động cơ diesel, bị nghi là nguyên nhân gây ung thư.
Pb	Tồn tại ở dạng bụi, ảnh hưởng tới hoạt động trao đổi chất và não, đặc biệt với trẻ nhỏ, tồn tại trong khớp xương.
Cd	Tồn tại ở dạng bụi, gây phản ứng thiếu vitamin và chất khoáng, ảnh hưởng tới hoạt động của thận nếu nhiễm độc lâu.
Tro	Những hạt bụi dạng sợi. Nhiễm độc tro lâu dài sẽ gây bệnh bụi và ung thư phổi.

II.10. MỘT SỐ ẢNH HƯỞNG TOÀN CẦU CỦA Ô NHIỄM KHÍ QUYỂN

II.10.1. Mưa axit

Các quá trình tự làm sạch trong khí quyển phổ biến nhất là nhờ ngưng tụ và mưa, qua đó các chất hòa tan trong nước có thể được đưa trở về mặt đất. Nếu các giọt ngưng tụ và giọt mưa càng nhỏ thì các chất ô nhiễm được tách khỏi khí quyển trở về mặt đất càng nhiều.

Khi có mưa và ngưng tụ, sẽ có một phần CO_2 trong khí quyển được hòa tan vào nước mưa rơi xuống. Vì vậy nước mưa bị axit hóa do CO_2 hòa tan và có giá trị pH vào khoảng $5 \div 5,6$. Đó là nước mưa của khí quyển sạch.

Thực tế giá trị pH của nước mưa ở một số nơi còn thấp hơn nhiều. Nguyên nhân của vấn đề này có thể được giải thích như sau:

Rất nhiều nguồn ô nhiễm tự nhiên hoặc nhân tạo đưa vào khí quyển những khí mang tính axit như SO_2 , NO_x , HCl ...

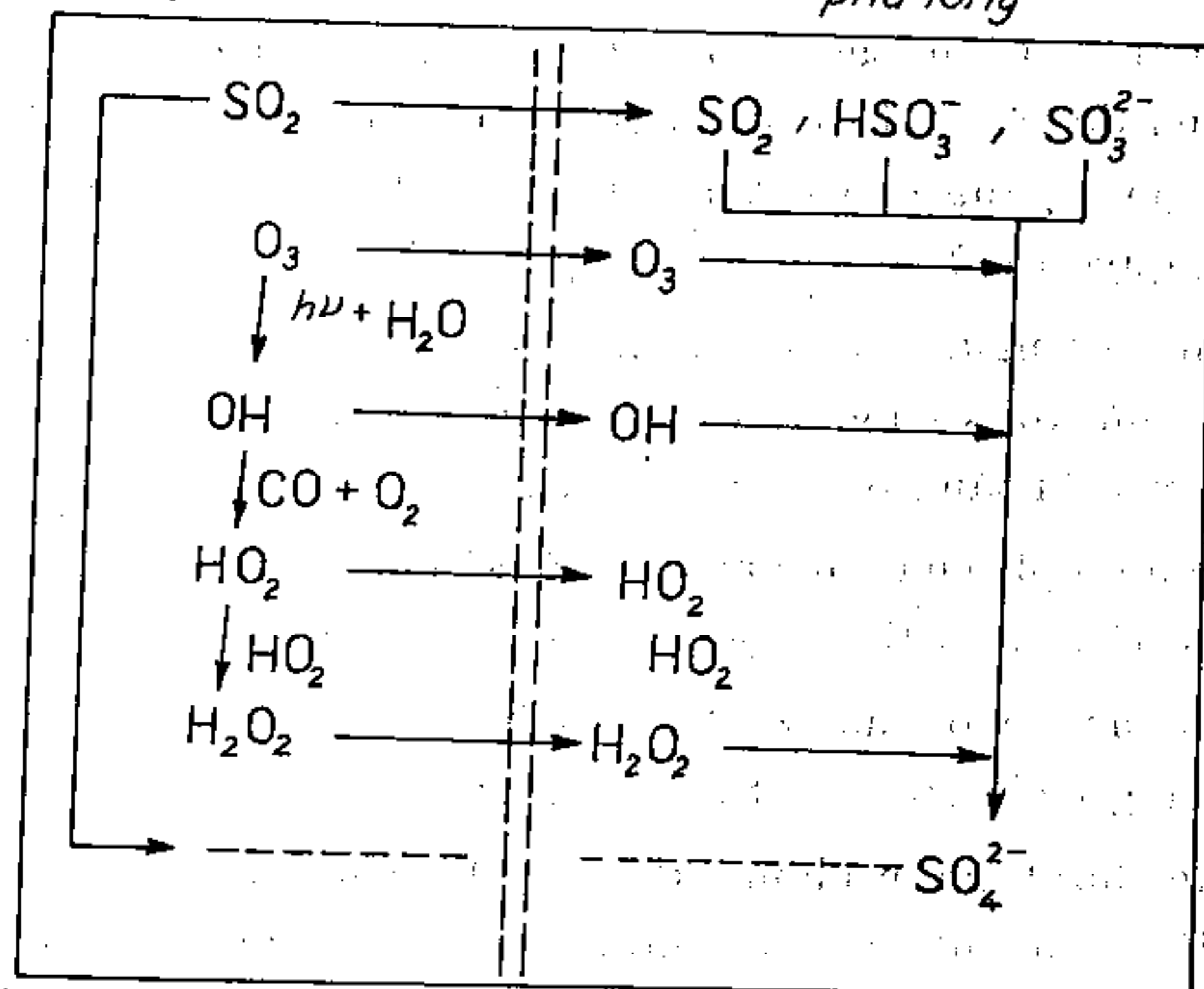
Khi trong thành phần không khí có SO_2 hoặc NO_x (sinh ra do các hoạt động tự nhiên hoặc nhân tạo), những ôxyt này dễ hòa tan trong nước. Trong quá trình tạo mưa, các ôxyt này sẽ phản ứng với hơi nước trong khí quyển sinh ra axit H_2SO_4 , H_2SO_3 , HNO_3 hoặc HCl , HNO_2 làm các giọt mưa này mang tính axit (từ pH = 5,6 xuống pH = 4,2, cá biệt có khi pH = 2). Những axit này do tác dụng của gió cùng với mây di chuyển khắp nơi rồi rơi xuống mặt đất cùng với các hạt mưa. Mưa chứa axit được gọi là mưa axit. Khi lượng mưa trung bình là 600 mm/năm với pH = 4,2, ta có thể thấy trong nước mưa chứa một lượng tương đương 1,8 g HNO_3/m^2 .năm hay 2,3 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{m}^2$.năm. [7]

Mưa axit nhiều khi xuất hiện ở rất xa nguồn thải có hàm lượng cao khí axit, vì quá trình ôxy hóa và hình thành axit kéo dài, có khi kéo dài tới vài ngày và trong thời gian đó nó đã di chuyển cách xa nơi thải hàng trăm ngàn kilômet. Trong các khí ôxyt tạo nên mưa axit gây ô nhiễm thì các hợp chất lưu huỳnh chiếm tới trên 80%, còn lại là các ôxyt nitơ 12% và axit HCl 5%.

Mưa axit làm tăng độ axit của đất, hủy diệt rừng, mùa màng, gây nguy hại đối với sinh vật dưới nước, nguy hại đối với người và động vật, làm hỏng nhà cửa, cầu cống và các công trình lộ thiên cũng như các công trình ngầm. Có thể thấy các khả năng ôxy hóa của SO_2 thành H_2SO_4 hoặc SO_4^{2-} trong quá trình hình thành mưa axit thông qua sơ đồ sau:

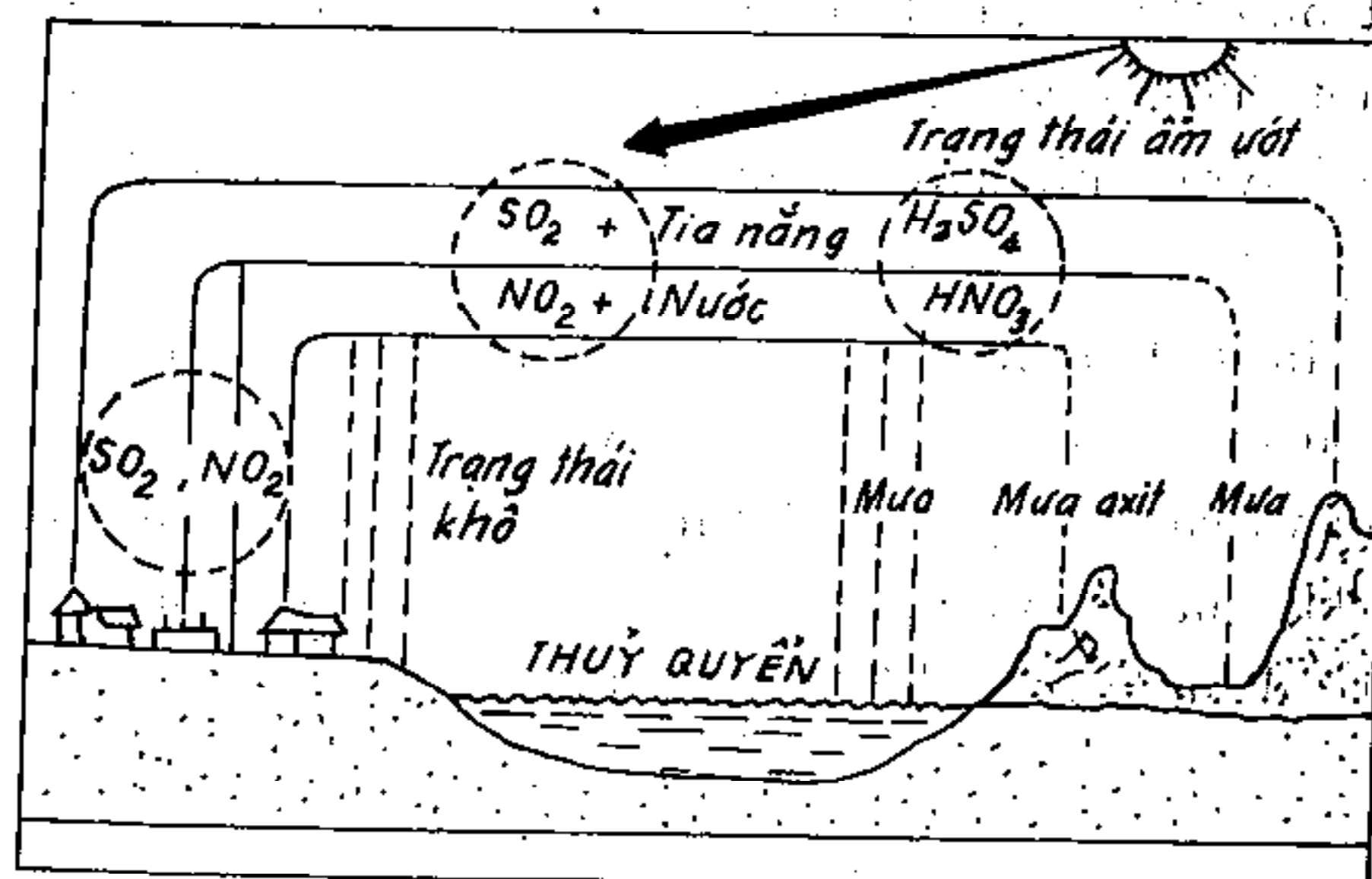
Phản ứng trong
pha khí

Phản ứng trong
pha lỏng



Do mưa axit mà đất bị axit hóa, tăng khả năng hòa tan của một số kim loại nặng trong nước, gây ô nhiễm hóa học, cây cối hấp thụ kim loại nặng như Cd, Zn đi vào nguồn thực phẩm, gây nhiễm độc cho người và gia súc.

Axit gây nguy hiểm cho cơ thể sống. Mưa axit có thể gây nguy hiểm đối với hệ thần kinh vì sản phẩm của axit là các hỗn hợp rất độc hại hòa tan trong nước uống, thâm nhập vào cơ thể. Có thể thấy tác hại của mưa axit có tính đa quốc gia như rừng và mùa màng ở Canada bị tàn phá bởi mưa axit do chất thải ô nhiễm từ các khu công nghiệp ở Bắc Mỹ hay ô nhiễm không khí ở Anh, gây ra mưa axit ở Thụy Điển do sự vận chuyển chất ô nhiễm từ nơi này qua nơi khác bởi gió và các yếu tố khí tượng.



Hình II-12. Mưa axit [7]

II.10.2. Hiệu ứng nhà kính (Greenhouse effect)

Nếu Trái Đất không có lớp khí quyển bao quanh, sự cân bằng nhiệt giữa nguồn nhiệt phản xạ từ Trái Đất và năng lượng đến từ Mặt Trời sẽ tạo cho Trái Đất một nhiệt độ trung bình khoảng -18°C (255°K). Khi có lớp khí quyển bao quanh hấp thụ một phần nhiệt phản xạ từ Trái Đất ra vũ trụ, làm nhiệt độ trung bình của Trái Đất hiện tại khoảng $+15^{\circ}$ (288°K), nghĩa là cao hơn nhiệt độ tính toán khoảng 33°K . Đó là hiệu ứng nhà kính tự nhiên.

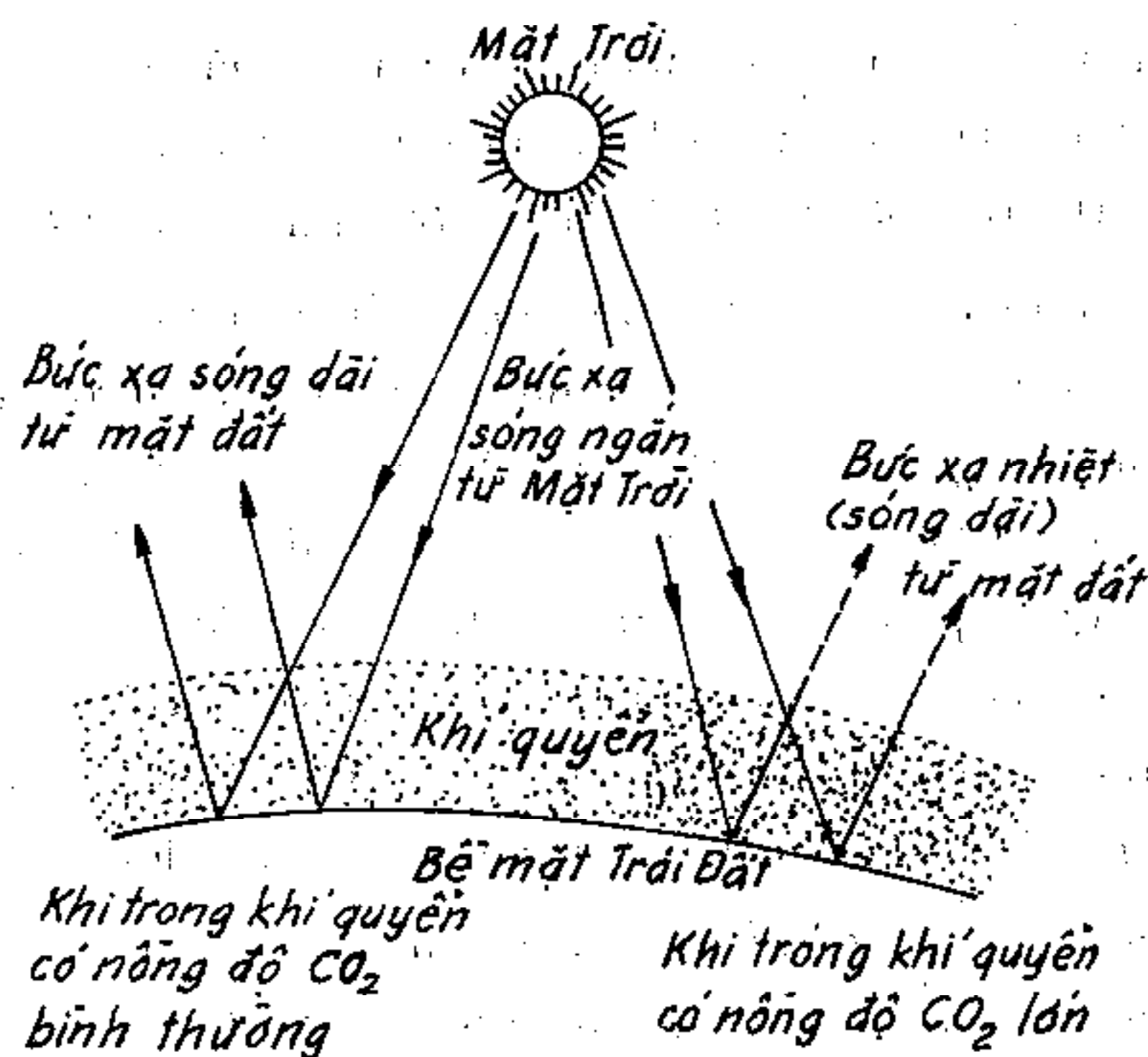
Hiệu ứng này - như tên gọi - coi khí quyển bao quanh Trái Đất như một lớp kính. Để đến được bề mặt Trái Đất, năng lượng Mặt Trời (năng lượng tia sáng) phải đi qua lớp không khí dày (trong suốt như kính). Một phần năng lượng Mặt Trời đến Trái Đất được giữ lại nhờ các quá trình vật lý, hóa học, sinh học tự nhiên. Một phần được phản xạ về vũ trụ. Bức xạ nhiệt từ Trái Đất phản xạ lại phần lớn là bức xạ sóng dài, khó xuyên qua lớp khí quyển và bị hấp thụ lại bởi một số thành phần có trong khí quyển như CO_2 và hơi nước. Lượng nhiệt này bị giữ lại và làm nhiệt độ bên trong (nhà kính) tăng lên.

Các thành phần có trong khí quyển có ảnh hưởng tới sự phản xạ nhiệt từ Trái Đất vào vũ trụ và làm nóng lớp không khí ở gần bề mặt Trái Đất, được gọi là các "khí nhà kính". Đó là các thành phần dạng khí trong khí quyển có khả năng hấp thụ tia sóng dài và sau đó lại nhả hấp thụ.

Các khí nhà kính tự nhiên quan trọng nhất là hơi nước và CO_2 . Đối với Trái Đất, hiệu ứng nhà kính của khí quyển rất có ý nghĩa vì nó duy trì nhiệt độ thích hợp cho sự sống và cân bằng sinh thái, bảo đảm hoạt động cho các vòng tuần hoàn trong tự nhiên. Tuy nhiên, trong hơn một thế kỷ qua, các hoạt động nhân tạo đã thải ra một lượng rất lớn các khí ô nhiễm, làm thay đổi thành phần khí quyển, tăng hàm lượng các khí nhà kính, dẫn tới sự gia tăng quá mức hiệu ứng nhà kính tự nhiên vốn đã được duy trì cân bằng trong suốt hàng triệu năm. Cân bằng nhiệt giữa năng lượng Mặt Trời đến Trái Đất không thay đổi và năng lượng phản xạ từ Trái Đất bị chuyển dịch và dẫn tới sự tăng nhiệt độ Trái Đất trên qui mô toàn cầu, kéo theo hàng loạt những biến đổi khác.

Một trong những khí nhà kính điển hình tăng nhanh trong thành phần khí quyển do hoạt động nhân tạo là khí cacbonic (CO_2).

Ta đã biết, khoảng 80% năng lượng nhân tạo được sản xuất ra do quá trình đốt các nhiên liệu chứa cacbon. Chất thải sinh ra là khí CO_2 (cacbonic) một chất khí có trong thành phần khí quyển với hàm lượng thấp (0,035%V). Từ trước tới nay không phải tất cả CO_2 sinh ra đều lưu tồn trong khí quyển mà khoảng một nửa trong số đó được sử dụng cho quá trình quang hợp



Hình II-13. Hiệu ứng nhà kính [7]

của thực vật trên mặt đất và được hấp thụ hòa tan trong nước biển đại dương và được sinh vật dưới biển tiêu thụ cho quá trình quang hợp cũng như tạo các hợp chất hóa học ở dạng kết tủa hoặc hòa tan (cân bằng $\text{CO}_2\text{-HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$). Phần CO_2 còn lại lưu tồn trong khí quyển ở nồng độ thấp, chủ yếu ở tầng đối lưu.

Khi nhu cầu sử dụng năng lượng nhân tạo tăng thì lượng CO_2 thải ra càng nhiều và dần dần tích lũy trong khí quyển. Thêm vào đó, diện tích rừng trên thế giới giảm mạnh do sử dụng khai thác không hợp lý, dẫn đến cân bằng CO_2 do quá trình quang hợp của thực vật bị giảm mạnh, dẫn đến lượng CO_2 trong khí quyển tăng nhanh. Dần dần hình thành một lớp CO_2 tương đối dày bao bọc xung quanh khí quyển Trái Đất ở tầng đối lưu. Tia phản xạ nhiệt từ Trái Đất sẽ bị CO_2 và hơi nước hấp thụ và tỏa nhiệt, lượng nhiệt này bị giữ lại phía gần bề mặt Trái Đất và làm nhiệt độ bề mặt Trái Đất tăng lên.

Ngoài CO_2 , H_2O là các chất khí nhà kính tự nhiên, còn có những khí nhà kính khác như CH_4 , O_3 , N_2O , CO và CFC (các hợp chất chlorofluorocacbuahydro đặc biệt là CF_4 và C_2F_6) là khí nhà kính nhân tạo. Trong đó sự đóng góp chủ yếu đối với hiệu ứng nhà kính là hơi H_2O và CO_2 . Nếu khí quyển không có các khí nhà kính trên thì nhiệt độ trung bình của Trái Đất sẽ chỉ khoảng

-18°C tức là thấp hơn nhiệt độ trung bình hiện nay khoảng 33°C.

Sự phân bố nồng độ chất khí nhà kính trong không khí rất khác nhau. Hơi nước và CO₂ chủ yếu tập trung ở tầng đối lưu gần mặt đất và các đám mây ở độ cao từ 300 ÷ 3000 m; ở các vùng ven biển nhiệt đới có độ ẩm cao hơn khu vực khác. Trong khi đó các khí N₂O, O₃, CFC... tập trung chủ yếu ở tầng bình lưu. Bảng sau đây cho biết một vài đặc trưng của một số khí nhà kính.

	CO ₂	CH ₄	O ₃	N ₂ O	H ₂ O	CFC-11	CFC ₁₂
Hàm lượng năm 1800 trong khí quyển	280 ppmV	0,8 ppmV	10 ppbV	288 ppbV		0	0
năm 1993	355 ppmV	1,74 ppmV	50 ppbV	311 ppbV	30.000 ppmV	280 pptv	484 pptv
Tỷ lệ trong hiệu ứng nhà kính (%)	50	13	7	5		5	12
Hiệu ứng tăng nhiệt độ °K	7,2	0,8	2,4	1,4	20,6	0,6	
Hệ số nhà kính tương đối (với CO ₂ =1)	1	21	2000	206		12400	15800
Mức tăng trung bình hàng năm (%)	0,3-0,4	1	0,7	0,2÷0,3		5	5

ppmV = 10⁻⁶ thể tích; pptV = 10⁻¹² thể tích; ppbV = 10⁻⁹ thể tích.

Các khí còn lại NH₃ CCl₄

Ta nhận thấy, tác động của hoạt động nhân tạo tới nồng độ các khí nhà kính rất rõ (so sánh với năm 1800 khi mà thời kỳ công nghiệp chưa phát triển). Như vậy, ví dụ với CO₂, nếu mức tăng trung bình hàng năm là 0,4% thì đến năm 2050 nồng độ CO₂ trong khí quyển sẽ khoảng 430 ppm là một con số không nhỏ ảnh hưởng đến tương lai, mà CO₂ lại đóng góp trong hiệu ứng nhà kính tới 50% so với các khí khác. Bên cạnh đó vẫn phải nhận thấy rằng, hơi nước vẫn còn đóng góp tới 62% trong tổng nhiệt độ tăng lên của Trái Đất.

Các nguồn tăng CO₂ chủ yếu là do việc đốt các nhiên liệu hóa thạch và nạn phá rừng trên toàn cầu do hoạt động nhân tạo.

Nguồn tăng hơi nước chủ yếu do sự ẩm lên toàn cầu làm biến đổi sự bốc

hơi nước ổn định vốn có trên Trái Đất.

Các ảnh hưởng của hiệu ứng nhà kính rất phức tạp và tác động tương hỗ lẫn nhau gây thay đổi đối với môi trường sinh thái tự nhiên và xã hội. Nhiều nghiên cứu cho rằng, những thay đổi ngày nay là kết quả của sự tăng hàm lượng khí nhà kính từ 30 năm trước, cho nên hậu quả của sự tăng khí nhà kính hiện tại có thể sẽ tới trong tương lai. Có thể thấy một số ảnh hưởng rõ nét như sau.

Hiện tượng toàn cầu ấm lên, là hậu quả trực tiếp của sự tăng hiệu ứng nhà kính do hoạt động nhân tạo, làm mất cân bằng nhiệt của Trái Đất và vũ trụ. Những dự báo cho thấy, nếu hàm lượng các khí nhà kính cứ tiếp tục tăng với tốc độ như hiện nay thì trong vòng 100 năm tới nhiệt độ khí quyển sẽ tăng từ 2° đến 5°C . Sự tăng nhiệt độ này ảnh hưởng tới đời sống kinh tế xã hội và hệ sinh thái toàn cầu.

Sự tăng nhiệt độ bề mặt Trái Đất sẽ làm mức nước biển dâng cao không chỉ do sự tăng thể tích nước do nhiệt mà còn làm tan lớp băng ở hai cực. Nạn bão lụt, úng đe dọa, nhiều vùng đất thấp ven biển và đảo sẽ chìm dưới mặt biển, nhiều đất đai màu mỡ sẽ bị ngập nước, đất và nước sẽ bị mặn hóa.

Sự tăng nhiệt độ sẽ dẫn tới những thay đổi trong tuần hoàn gió, tăng tốc độ bốc hơi nước, ảnh hưởng tới lượng mưa toàn cầu. Tuy nhiên tần suất và mức độ của sự thay đổi sẽ rất khác nhau giữa các khu vực, dẫn tới các tác động lên hệ thực vật và làm khô đất do sự bốc hơi nước tăng, ảnh hưởng tới năng suất cây trồng. Sự tăng nhiệt độ khí quyển, tăng lượng nước bốc hơi và thay đổi lượng mưa sẽ dẫn tới sự dịch chuyển các vùng cực của thảm thực vật trên thế giới, làm dịch chuyển các vùng canh tác nông nghiệp. Thực tế mức tăng nhiệt độ là 1°C sẽ có thể gây ra sự dịch chuyển khoảng 200 km. Khi hệ sinh thái không có khả năng thích nghi với sự tăng nhiệt độ cỡ $0,3^{\circ}\text{C}/10$ năm thì sẽ có nguy cơ bị suy thoái và mất dần.

Nhiệt độ bề mặt Trái Đất tăng làm tăng quá trình chuyển hóa sinh học, gây nên sự mất cân bằng về lượng và chất trong cơ thể sống, tăng thêm bệnh tật cho con người. Đồng thời cũng làm tăng tốc độ của nhiều phản ứng hóa học làm thay đổi cân bằng tự nhiên, giảm tuổi thọ công trình xây dựng...

Nhiệt độ bề mặt Trái Đất tăng làm giảm khả năng hòa tan CO_2 trong nước biển. Lượng CO_2 trong khí quyển tăng làm mất cân bằng CO_2 giữa khí quyển và đại dương, tăng hiệu ứng nhà kính.

Nhiệt độ bề mặt Trái Đất tăng làm các loài cá chuyển dịch xuống vùng nước sâu hơn để tránh sự tăng nhiệt độ bề mặt.

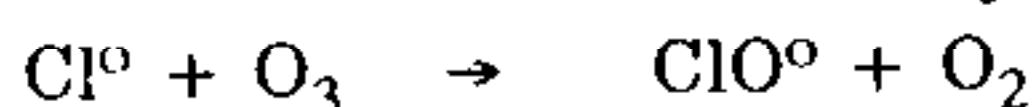
II.10.3. Tầng ôzôn và lỗ thủng tầng ôzôn

Do quá trình hình thành và phân hủy ôzôn luôn diễn ra song song nên ôzôn có chu kỳ tồn tại trong khí quyển rất ngắn. Lượng ôzôn tập trung nhiều nhất trong tầng bình lưu (ở độ cao 25 km) tạo thành tầng ôzôn với nồng độ 5 - 10 ppm.

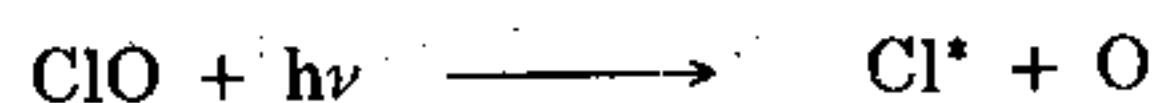
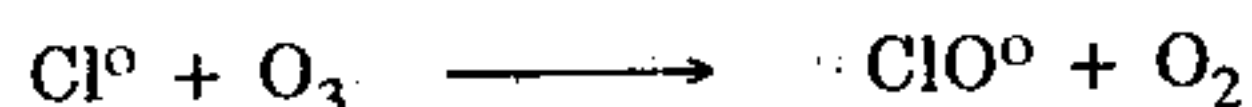
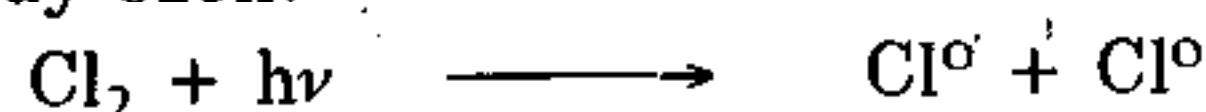
Tầng ôzôn được xem là cái ô bảo vệ loài người và thế giới động vật tránh khỏi tai họa do bức xạ tia tử ngoại của Mặt trời gây ra, nó giữ vai trò quan trọng đối với khí hậu và sinh thái của Trái đất. Khi bức xạ mặt trời chiếu qua tầng ôzôn, phần lớn lượng bức xạ tử ngoại đã bị hấp thụ trước khi chiếu xuống Trái đất. Nếu các hoạt động của con người làm suy yếu tầng ôzôn trong khí quyển sẽ gây ra thảm họa đối với mọi hệ sinh thái trên mặt đất.

Trong những năm gần đây, các nhà khoa học đã phát hiện nồng độ ôzôn trong khí quyển của Trái đất ở một số nơi đã suy giảm (ví dụ ở Nam cực).

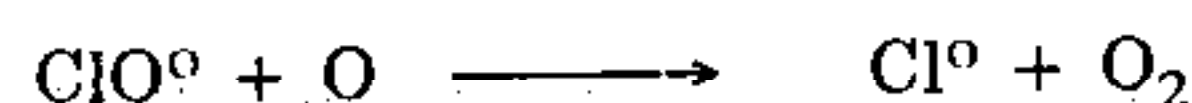
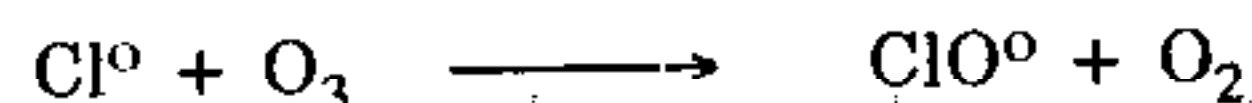
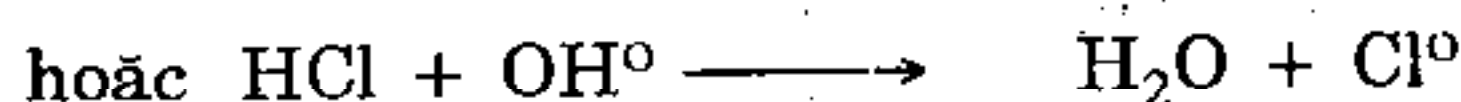
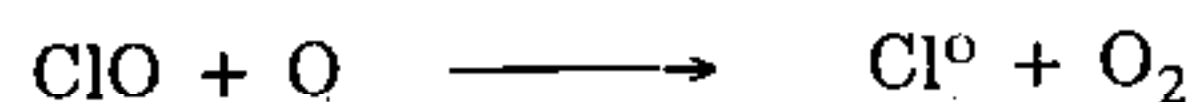
Một trong những nguyên nhân suy giảm tầng ôzôn là do sử dụng chất frêon, dẫn xuất của halôgen với mêtan, êtan. Ví dụ ClFCH_2 , $\text{Cl}_2\text{F}_2\text{C}$... Frêon được dùng nhiều trong kỹ thuật và đời sống (tủ lạnh, dung môi mỹ phẩm, sơn, tẩy rửa...), chúng là khí trơ đối với các phản ứng hóa học, lý học thông thường. Khi thải vào tầng đối lưu, chúng khuếch tán chậm chạp sang tầng bình lưu. Dưới tác dụng của các tia tử ngoại, chúng phân ly và tạo ra các nguyên tử clo tự do, mỗi nguyên tử clo lại phản ứng dây chuyền với hàng trăm ngàn phân tử ôzôn và biến ôzôn thành ôxy:



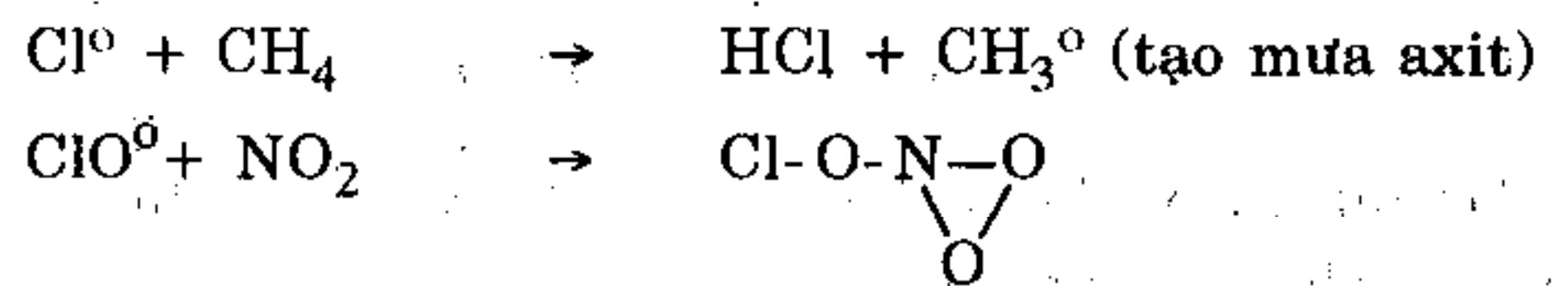
Nguyên nhân thứ hai có thể là do Cl_2 hoặc HCl sinh ra từ các quá trình tự nhiên (núi lửa) và nhân tạo trực tiếp đi vào tầng bình lưu. Cl_2 tác dụng với tia tử ngoại và HCl phản ứng với OH tạo ra clo nguyên tử Cl° tác dụng với ôzôn làm phân hủy ôzôn:



$$\lambda < 303,5 \text{ nm}$$



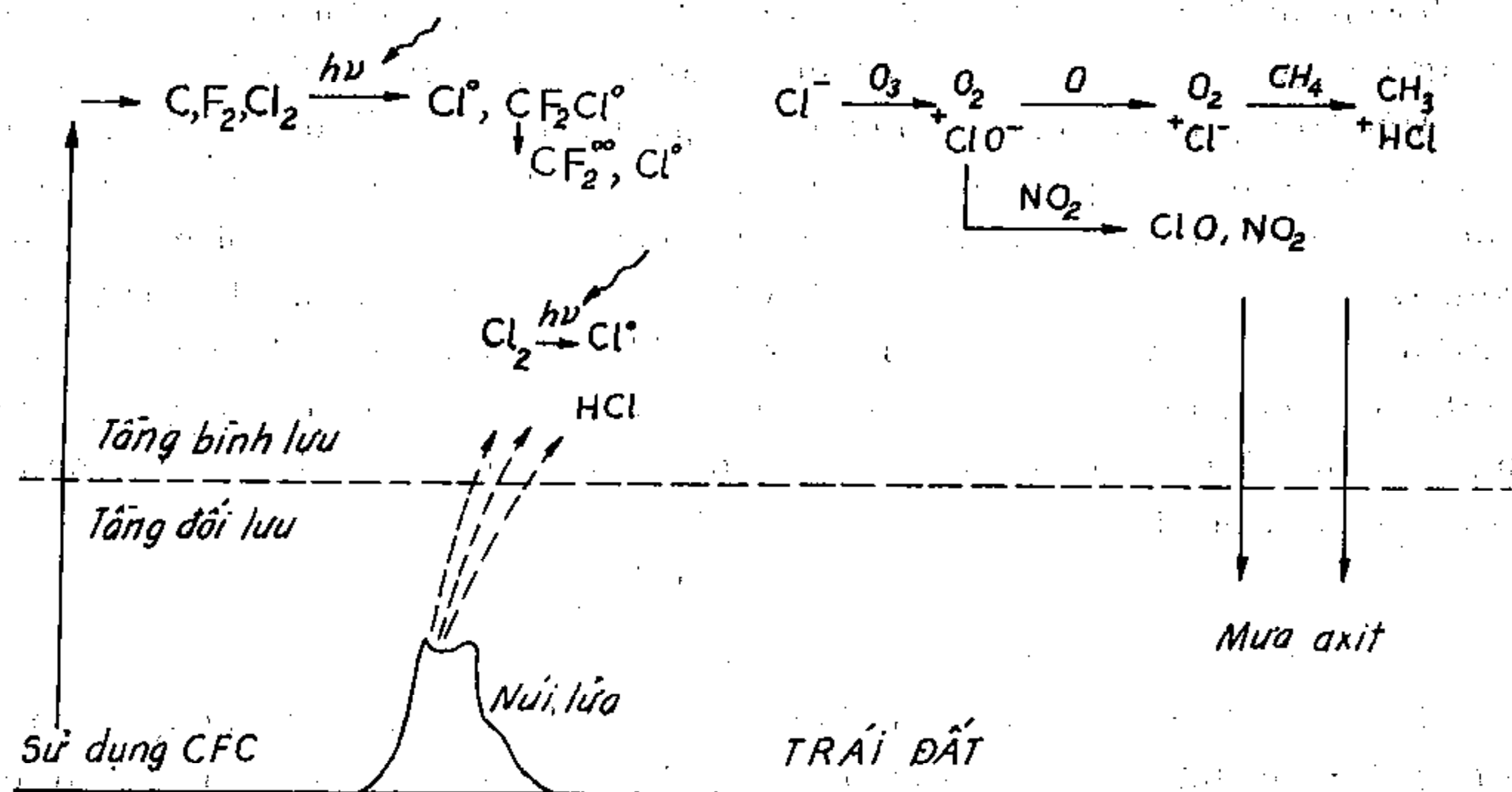
Nếu trong khí quyển có tồn tại CH_4 và NO_2 thì sẽ xảy ra các phản ứng sau giữa Cl^* và ClO^* với chúng:



Clorinitrat

Clorinitrat là hợp chất tương đối bền, nó rất có ý nghĩa đối với việc làm giảm chu trình phân hủy ôzôn do giảm việc tạo thành Cl° qua phản ứng với NO_2 .

Nguyên nhân thứ ba là do các khí sinh ra bởi các hoạt động nhân tạo như CO , CH_4 , NO_x và các hoạt chất hữu cơ (khí quang hóa). Các chất này tham gia phản ứng với các gốc tồn tại ở tầng bình lưu trở thành chất hoạt hóa và tham gia quá trình phân hủy ôzôn.



Hình II-14. Phản ứng của clo ở tầng bình lưu

Như vậy, sự giảm 40% nồng độ ôzôn ở các cực Trái đất mà các nhà khoa học đã ghi nhận được có thể là do con người đã sử dụng quá nhiều chất tải lạnh frêon, các chất sinh ra từ hoạt động của con người như CO , CH_4 , NO_x , Cl_2 , HCl ...

Các máy bay siêu âm bay ở độ cao lớn thải ra nhiều NO_x , cũng góp phần thúc đẩy quá trình phân hủy ôzôn và làm thủng tầng ôzôn.

Nếu xuất hiện lỗ thủng ở tầng ôzôn thì một lượng lớn bức xạ tử ngoại từ Mặt trời sẽ tới mặt đất, gây bệnh ung thư da, làm tổn hại đến nhiều sinh vật trong đó có cả con người. Ví dụ, khi lượng O_3 giảm 10%, bức xạ cực tím gây hủy hoại 20%.

Tia bức xạ cực tím hủy hoại mắt, tăng bệnh ung thư da. Tiêm chủng một số bệnh trở nên ít tác dụng và khí bức xạ tia cực tím ở bước sóng ngắn hơn, tăng lên sẽ xúc tác mạnh các phản ứng hóa học ở tầng khí quyển thấp hơn, làm tăng sương mù và mưa axit, dẫn đến hậu quả làm tăng bệnh đường hô hấp, thực vật sẽ phát triển chậm.

II.10.4. Tiêu chuẩn chất lượng môi trường không khí

Tiêu chuẩn chất lượng môi trường không khí và định mức giới hạn những chất gây ô nhiễm môi trường không khí là một vấn đề quan trọng và cần thiết, để đánh giá được mức độ ô nhiễm môi trường do các hoạt động nhân tạo cũng như tự nhiên, để từ đó tìm ra các biện pháp hạn chế ô nhiễm và đánh giá hiệu quả của các biện pháp đã áp dụng.

Tiêu chuẩn môi trường là cơ sở pháp lý để nhà nước và cộng đồng kiểm tra, xử lý và đánh giá tác động của nguồn sinh chất ô nhiễm đối với môi trường.

Đối với tiêu chuẩn môi trường không khí, ở Việt Nam thường đưa ra các tiêu chuẩn đánh giá sau.

- *Tiêu chuẩn môi trường không khí xung quanh khu vực phát sinh nguồn ô nhiễm.* Thường là tiêu chuẩn với 6 chất ô nhiễm quan trọng và tương đối phổ biến. Đó là ôxyt cacbon (CO), ôxyt lưu huỳnh SO_x (chủ yếu là SO_2), ôxyt nitơ NO_x , (chủ yếu là NO_2 và NO), ôzôn và các khối quang hóa (chủ yếu là O_3 hoặc PAN) và bụi lơ lửng.

- *Tiêu chuẩn môi trường không khí tại khu vực sản xuất hoặc nhà máy, xí nghiệp sinh nguồn ô nhiễm.* Thường xác định trong tường rào của nhà máy, xí nghiệp. Tùy theo đặc trưng của công nghệ sản xuất và nguồn phát sinh chất ô nhiễm mà tiêu chuẩn được xây dựng với nhiều loại chất ô nhiễm khác nhau, nhằm đảm bảo sức khỏe cho người lao động.

- *Tiêu chuẩn các chất ô nhiễm trong nguồn thải* (còn gọi là tiêu chuẩn tại nguồn thải) chính là tiêu chuẩn về thành phần và hàm lượng chất ô nhiễm trong luồng khói thải của xí nghiệp, từ ống xả của phương tiện giao thông vận tải,... Tiêu chuẩn này cũng đặt ra với nhiều loại chất ô nhiễm tùy thuộc nguồn thải, thường sử dụng để kiểm tra các chất ô nhiễm sinh ra từ hoạt động sản xuất của một xí nghiệp, đánh giá khả năng cộng hưởng từ nhiều nguồn khác nhau và đề xuất các giải pháp thích hợp để bảo đảm chất lượng môi trường xung quanh các khu vực công nghiệp.

Đơn vị sử dụng trong các tiêu chuẩn chất lượng không khí thường là khối lượng chất ô nhiễm trong một đơn vị thể tích tiêu chuẩn (ví dụ g/m^3 , mg/m^3) hoặc đơn vị phần thể tích (ví dụ $\text{ppmV} = 10^{-6}\text{V}$: phần triệu thể tích hay $\text{ppbV} = 10^{-9}\text{V}$: phần tỷ thể tích), đối với các tiêu chuẩn môi trường không khí xung quanh và khu vực sản xuất. Còn tiêu chuẩn trong nguồn thải thường sử dụng đơn vị là tải lượng chất ô nhiễm (g/ hay mg/s) hoặc (mg/m^3 khí thải).

Hàm lượng chất ô nhiễm trong không khí luôn biến đổi và phụ thuộc vào điều kiện khí tượng (đặc biệt là tốc độ gió và hướng gió), địa hình, nguồn thải, đặc điểm xây dựng, vì vậy trong tiêu chuẩn môi trường không khí thường có dạng nồng độ trung bình 1 giờ, 24 giờ hoặc nồng độ trung bình tháng, trung bình năm. Với các sự cố môi trường còn có tiêu chuẩn nồng độ cực đại (xảy ra trong một thời gian ngắn).

Trong tiêu chuẩn môi trường không khí hay sử dụng nồng độ tiêu chuẩn cho phép (TCCP) là nồng độ cực đại của chất ô nhiễm mà không gây tác hại đối với con người hoặc trị số nồng độ trung bình cực đại của chất ô nhiễm mà tại trị số này con người không bị ảnh hưởng khi sống thường xuyên và lâu dài ở khu vực đó. Đối với tiêu chuẩn tại nguồn thải, tiêu chuẩn cho phép là lượng chất ô nhiễm tối đa thải ra trong một đơn vị thời gian (g/s , mg/s) hay trong một đơn vị thể tích tiêu chuẩn ($t = 0^\circ\text{C}$ và $p = 1 \text{ at}$).

Tiêu chuẩn chất lượng môi trường được đưa ra tùy thuộc mỗi quốc gia, mỗi khu vực trên thế giới, do các điều kiện phát triển kinh tế và kỹ thuật khác nhau. Ở các nước phát triển thì các tiêu chuẩn môi trường thường khắt khe hơn (nồng độ TCCP thấp hơn) so với các nước nghèo, hoặc đang phát triển. Ngay ở một quốc gia thì các tiêu chuẩn môi trường cũng luôn được thay đổi, hoàn thiện và bổ sung theo mức độ phát triển của quốc gia đó.

Năm 1995, Bộ Khoa học, Công nghệ và Môi trường nước ta đã ban hành Tiêu chuẩn Việt Nam (TCVN) về môi trường. Các tiêu chuẩn Việt Nam (TCVN) về môi trường không khí được giới thiệu ở phần Phụ lục.

Hóa học của địa quyển

III.1. CẤU TẠO CỦA ĐỊA QUYỂN

Địa quyển là phần vỏ cứng của Trái đất và phần trên của vỏ Trái đất ở độ sâu khoảng $70 \div 100$ km, phần tiếp xúc với bên trong của vỏ Trái đất là phần mềm của Trái đất. Thực tế, người ta chỉ quan tâm tới lớp vỏ ngoài Trái đất ở độ sâu khoảng 16 km, đó là phần mà con người có thể khai thác các nguyên liệu cho công nghiệp. Lớp vỏ ngoài Trái đất có gradient nhiệt độ khoảng 30°K/km . Đặc trưng của lớp vỏ ngoài đối với thành phần Trái đất là hàm lượng cao của các nguyên tố thạch quyển (O_2 , Si, Fe, Al, Ca, Na, K, Mg, Ti) tạo thành các khoáng chất, chiếm tới 99% khối lượng vỏ Trái Đất. Thành phần phổ biến của các khoáng là thạch anh, fenspat, mica, amphibon và pyroxen.

Bảng III.1 dưới đây đưa ra các nguyên tố chính có trong thành phần vỏ Trái đất và phần trăm khối lượng của chúng.

Bảng III.1. Thành phần chính của vỏ Trái Đất

Nguyên tố	Hàm lượng; % khối lượng	Nguyên tố	Hàm lượng; % khối lượng
O	46,60	Mn	0,10
Si	27,72	F	0,07
Al	9,13	S	0,052
Fe	5,00	Sr	0,045
Ca	3,63	Ba	0,040
Na	2,83	C	0,032
K	2,59	Cl	0,020
Mg	2,09	Cr	0,020
Ti	0,44	Rb	0,012
H	0,14	V	0,011
P	0,118	Σ	99,76

Vỏ ngoài Trái đất có thể chia thành hai phần:

1 *Phần đất* từ bề mặt ngoài của Trái đất tới phần bề mặt đã bị phong hóa có ý nghĩa đối với hóa học và sinh học của môi trường. Nó biểu thị một



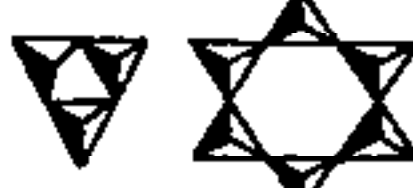




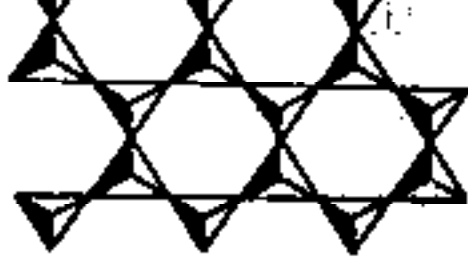
hệ thống dị thể ở nơi tiếp xúc giữa địa quyển, khí quyển và thủy quyển, trong đó xảy ra các quá trình trao đổi chất và năng lượng. Đồng thời, phần đất này chính là môi trường sống của các vi khuẩn, thực vật và động vật. Dưới tác động của thiên nhiên và con người thì phần này luôn có những biến đổi liên tục.

2. *Phần cứng* của vỏ Trái đất chủ yếu gồm : silicat và alumium silicat. Liên kết Si và O₂ là những liên kết rất bền, với năng lượng phân ly E_D = 468 kJ/mol, nên nó chỉ bị phân hủy bởi một số các chất tham gia phản ứng hóa học như HF hoặc kiềm mạnh, ở những điều kiện đặc biệt.

Quá trình thay thế dần từng bước các nguyên tử silic bằng các nguyên tử nhôm có cùng hóa trị dẫn tới việc hình thành các aluminosilicat của nhiều loại đá khác nhau. Qua trao đổi, điện tích âm của các anion tăng lên và dẫn tới hình thành các phức với các cation hóa trị một, hai hoặc ba, điều này giải thích cấu trúc của các silicat.

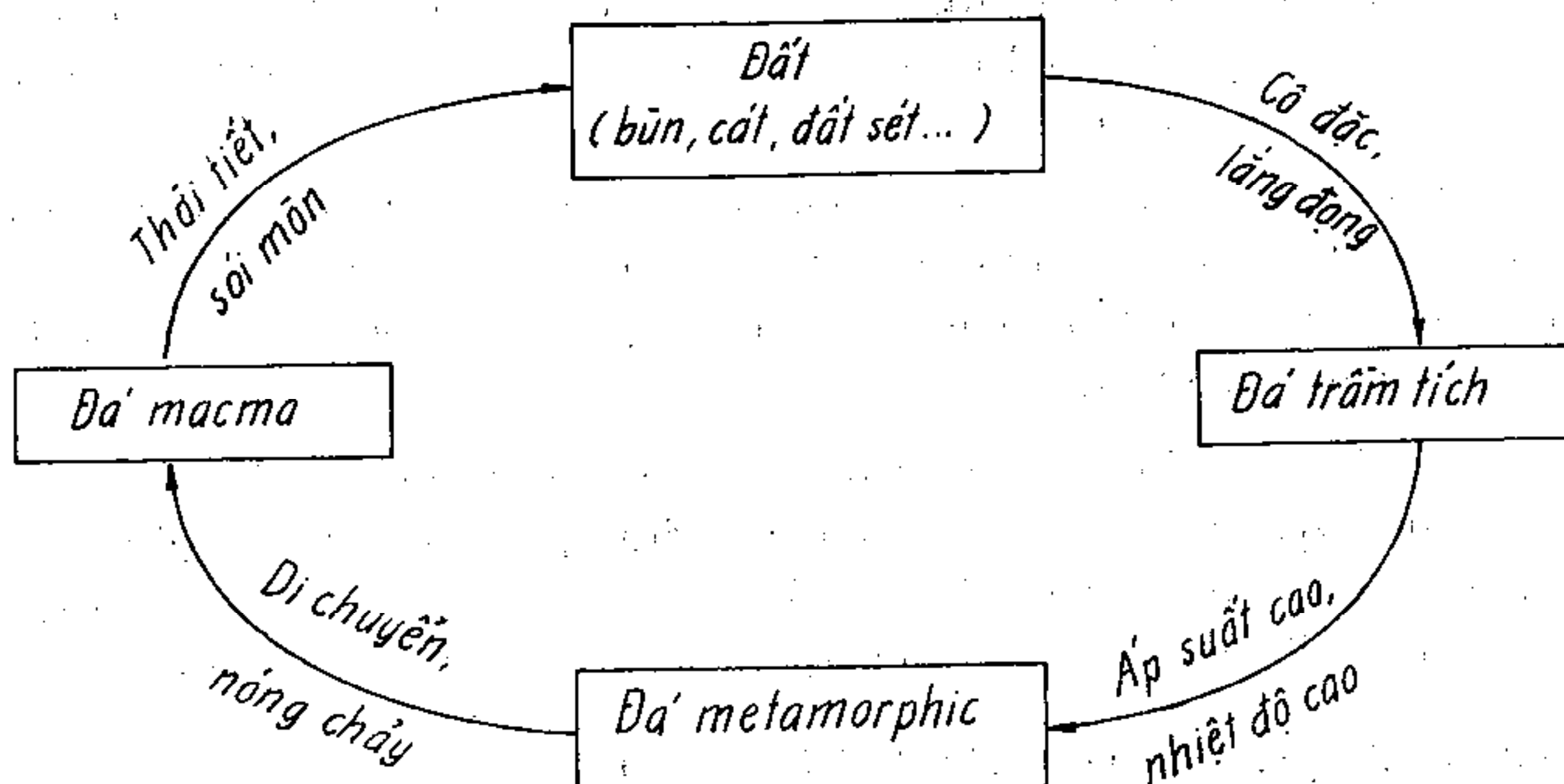
Cấu trúc của một số dạng silicat được đưa ra ở bảng III.2.

Bảng III.2. Một số cấu trúc của các silicat [1]

	Dạng	Ví dụ	Tỷ lệ Si-O	Ví dụ
	SiO ₄ ⁻⁴	Orthosilicat	0,25	Ôlivin (Mg, Fe) ₂ SiO ₄ Zirkon ZnSiO ₄
	Si ₂ O ₇ ⁶⁻	Disilicat	0,29	Thortveitit Sc ₂ Si ₂ O ₇
	Si ₃ O ₉ ⁶⁻	Cyclosilicat	0,33	Benitoit BaTiSi ₃ O ₉
	Si ₆ O ₁₈ ¹²⁻	Pyroxen	0,33	Beryll Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈ Enstatit MgSiO ₃
	(SiO ₃) _n ²⁻			Diopsid (Ca, Mg)SiO ₃
	(Si ₄ O ₁₁) _n ⁶⁻	Amphibol	0,36	Tremolit Ca ₂ (MgFe) ₅ (Si ₄ O ₁₁) ₂ (OH) ₂
	(Si ₄ O ₁₀) _n ⁻⁴	Lớp silicat	0,4	Biotit K(Mg, Fe) ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂
	(Si _{4-x} Al _x O ₈) _n ^{x-}	Cấu trúc ba chiều	< 0,5	Zeolit NaCa ₂ (Al ₅ Si ₁₃ O ₃₆).zH ₂ O
	(SiO ₂) _n	Tektosilicat Kiesel	0,5	Thạch anh

III.2. HÓA HỌC CỦA ĐÁ VÀ KHOÁNG

Khoáng vật là những chất vô cơ rắn, có cấu tạo hóa học xác định và có những tính chất đặc biệt. Một tập hợp các khoáng được gọi là đá. Cho tới nay, trong số 2500 các khoáng đã được biết chỉ có 150 loại tạo thành đá và chỉ có 40 loại là những thành phần chính tồn tại trong đá.



Hình III-1. Quan hệ giữa các loại đá trong địa quyển

Ở vỏ ngoài của Trái đất có đá macma (95% nhóm đá), đá trầm tích (1%) và đá biến chất (metamorphic 4%). Quan hệ tương hỗ giữa chúng được chỉ ra trên hình III-1.

Đá macma gồm hai loại: đá xâm nhập (plutonic) và đá phun xuất (vulkanic) có xuất xứ từ quá trình hoạt động của núi lửa.

Đá plutonic hay là đá xâm nhập được tạo thành trong quá trình làm lạnh nhanh của đá macma dưới áp suất cao bên trong vỏ Trái đất, do đó nó gồm những khoáng hoàn toàn kết tinh ở dạng tinh thể lớn. Ngược lại, đá vulcanic xuất hiện do quá trình làm lạnh nhanh các macma nóng chảy, sinh ra do hoạt động của núi lửa trên bề mặt Trái đất. Do quá trình kết tinh nhanh nên chúng là những tinh thể nhỏ mịn, thường có dạng như thủy tinh. Người ta có thể phân loại đá macma theo hàm lượng SiO_2 trong đá. Ví dụ, đá siêu kiềm có hàm lượng $< 45\%$ SiO_2 , chứa nhiều MgO , FeO và ít SiO_2 ; đá kiềm (basic) có từ 45 đến 52% SiO_2 , nhiều Al_2O_3 , CaO , ít MgO , FeO nhưng giàu SiO_2 hơn đá siêu kiềm; đá trung tính có 52 đến 66% SiO_2 , chứa ít CaO ; đá axit có trên 66% SiO_2 , chứa ít MgO , CaO .

Đá trầm tích là kết quả tác động của những cấu tử (có thành phần

trong khí quyển hoặc thủy quyển) lên bề mặt của vỏ Trái đất và là kết quả của quá trình lắng. Đá trầm tích tích tụ lại ở bề mặt Trái đất và che phủ một phần lớn diện tích đất liền. Nhìn chung những phần trầm tích được kết hợp với một số khoáng như thạch cao, anhydrit, calxit v.v. Thành phần khoáng chủ yếu của đá trầm tích là thạch anh, SiO_2 , đất sét, canxicacbonat (CaCO_3) đolômit ($\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3$) cũng như goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$, Fe_2O_3 , NaCl), thạch cao ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Những đá trầm tích quan trọng là nham thạch (80%), cát và đá vôi.

Đá metamorphic được tạo thành do ảnh hưởng tiếp theo của áp suất cao và nhiệt độ cao lên đá magma và đá trầm tích. Trong đó xảy ra các quá trình hóa học và vật lý là những quá trình dẫn tới những khoáng bền nhiệt và có tỷ trọng đặc biệt.

Các khoáng đá metamorphic quan trọng là Muskowit mica $[\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$, biotit $[\text{K}(\text{MgFe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$, granit $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$ với $\text{A} = (\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})$, $\text{B} = (\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+})$. Ví dụ $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$, pyroxen $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ hay đá metamorphic : gneiss, marmor, quartzit...

III.3. HÓA HỌC CỦA QUÁ TRÌNH PHONG HÓA

Sự biến đổi và phân hủy đá trong vỏ Trái đất do những ảnh hưởng qua lại giữa khí quyển, thủy quyển và sinh quyển được gọi là quá trình phong hóa. Phong hóa có thể là kết quả của quá trình cơ học, hóa học hay sinh học.

Quá trình phong hóa cơ học là quá trình làm vụn đá do sự thay đổi đột ngột của nhiệt độ do hệ số giãn nở nhiệt khác nhau của các khoáng cũng như do sự tăng áp suất trong quá trình kết tinh của đá, trong đó độ bền áp suất trung bình của đá có thể vượt rất xa. Gió, xói mòn, băng hà có thể đồng thời là những yếu tố dẫn đến quá trình phong hóa vật lý đối với đá.

Quá trình phong hóa sinh học là quá trình làm thay đổi hệ thống sinh học (thực vật và động vật) trong đất. Sản phẩm phân hủy của những hệ thống này qua những thay đổi xác định sẽ dẫn tới sự thay đổi sinh học của môi trường xung quanh.

Quá trình phong hóa hóa học bao gồm hàng loạt những quá trình hóa học tương đối đơn giản như thủy phân, cacbonat hóa, khử và oxy hóa, hòa tan và kết tinh, v.v... Trong thực tế các quá trình nói trên hầu như luôn luôn có những tác động theo cơ chế tổng hợp trong đó có nước và những thành phần của khí quyển là những chất tham gia phản ứng. Thành phần của các chất tham gia phản ứng chịu ảnh hưởng của địa hình và giá trị pH thường vào khoảng 5,65. Ở những vùng chịu tác động chất ô nhiễm (NO_x ,

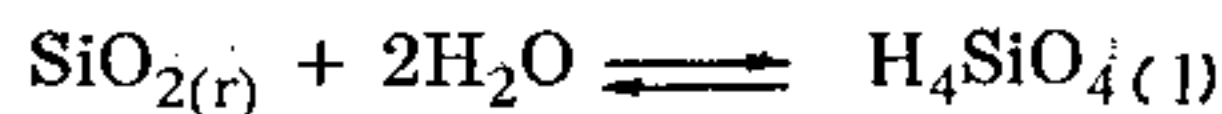
SO₂), giá trị pH có thể thấp hơn 1 đến 2 đơn vị.

Hàm lượng CO₂ có trong nước mưa được xác định bởi sự cân bằng ổn định với áp suất riêng phần của CO₂ trong khí quyển. Hàm lượng này tăng mạnh tới hàng trăm lần khi tiếp xúc với khối lượng lớn thực vật ở trong đất. Nồng độ oxy hòa tan trong nước dao động mạnh và đặc biệt giảm nhanh khi có mặt các chất khử trong đất.

Dưới đây ta đề cập đến một số quá trình phong hóa hóa học.

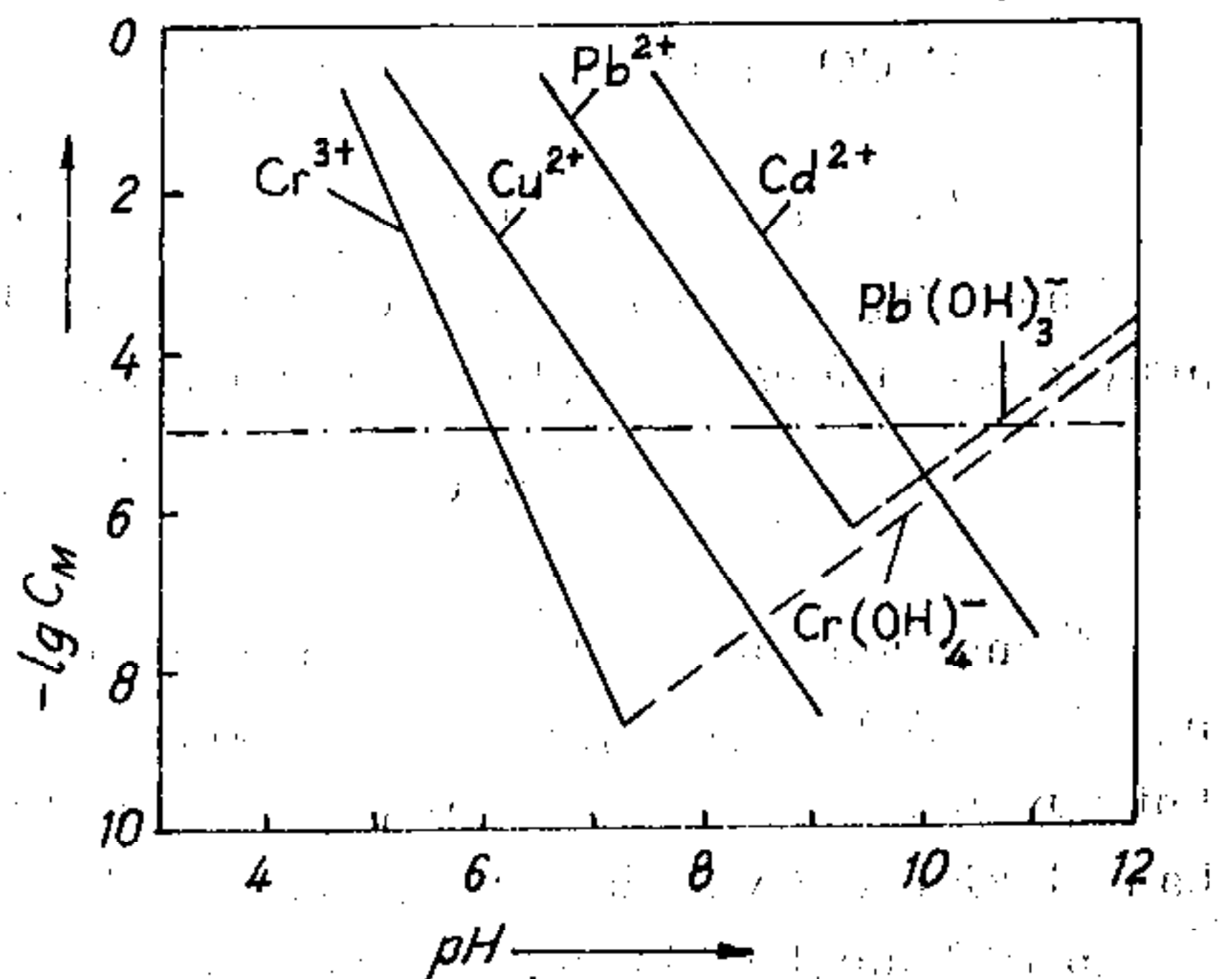
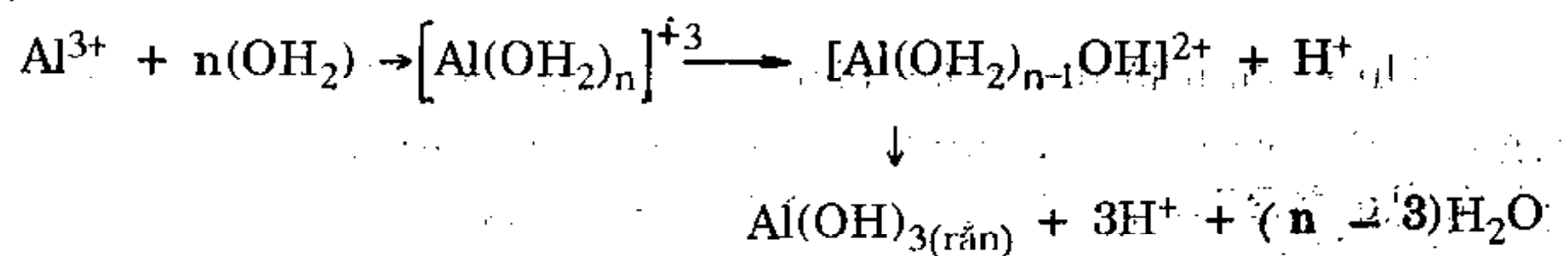
III.3.1. Quá trình hòa tan và kết tủa

Những liên kết tạo thành bởi các ion trên vỏ Trái đất có độ hòa tan tương đối lớn là NaCl ($m_s = 6,15 \text{ mol/kg}$ ở 25°C), các muối halogen kim loại kiềm và thạch cao CaSO₄ hoặc anhydrit ($m_s = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kg}$). SiO₂ là thành phần chính của địa quyển có thể tự hòa tan theo phản ứng sau:



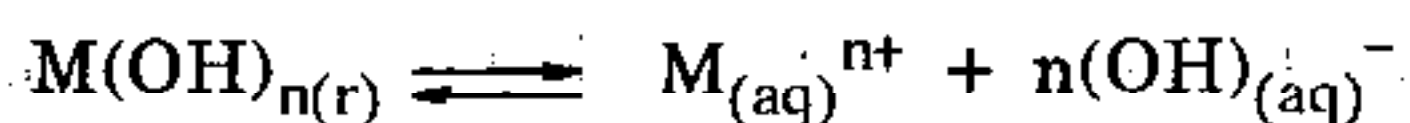
Ở điều kiện bình thường, các silicat tự hòa tan theo quá trình trên với một lượng tương đối ít ỏi ($m_s = 7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg}$), nhưng trong môi trường kiềm độ hòa tan của các silicat có thể tăng hơn do độ phân ly rất kém của axit yếu H₄SiO₄.

Độ hòa tan của những chất rắn được xác định bởi tỷ lệ giữa năng lượng mạng lưới và năng lượng hydrat hóa. Các muối dễ hòa tan, gồm những ion có hóa trị thấp và đường kính lớn, nghĩa là thế ion z nhỏ. Các cation có thể ion phân cực lớn, có liên kết O - H yếu trong phân tử nước, nằm dưới sự thủy phân nhẹ, sẽ tạo ra các hydroxyt và các oxyt hydrat kém hòa tan. Ví dụ:

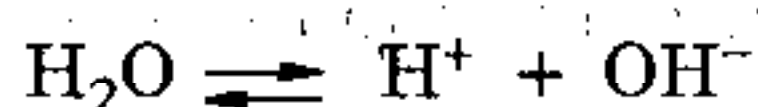


Hình III-2. Sự phụ thuộc của độ hòa tan các hydroxyt kim loại vào giá trị pH

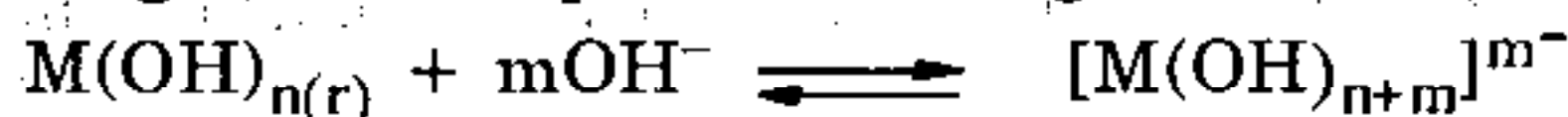
Quá trình hòa tan của các hydroxyl kim loại $M(OH)_n$ trong nước được biểu thị bằng phương trình cân bằng hòa tan sau đây:



Khi kết hợp với phương trình cân bằng phân ly nước:



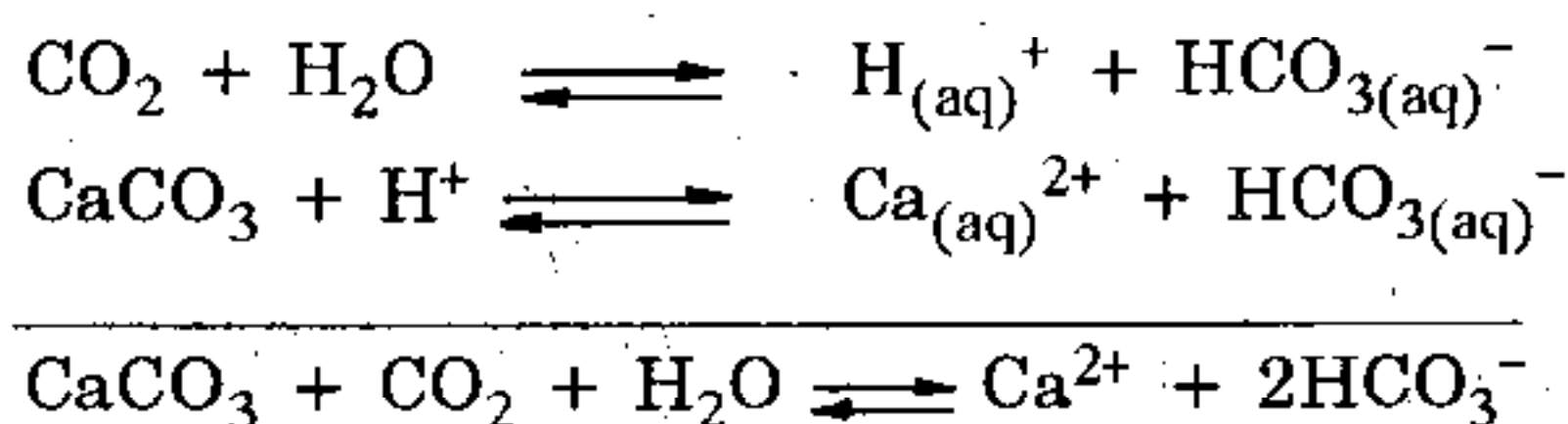
thì ta thấy khả năng tạo thành phức chất dạng:



phụ thuộc rất nhiều vào pH. Hình III-2 diễn tả sự phụ thuộc của độ hòa tan các hydroxyl kim loại vào pH, được tính toán từ hằng số hòa tan $K_L = a_{M^{n+}} \cdot a_{OH^-}^n$ và hằng số kết hợp của phức hydroxyl.

III.3.2. Quá trình cacbonat hóa

Cacbonat hóa là quá trình phản ứng hóa học của các chất trong vỏ Trái đất với sự tham gia của nước và CO_2 . Một ví dụ điển hình về quá trình cacbonat hóa có dạng như sau:



Phản ứng này mô tả một cơ chế phong hóa rất phổ biến và có tính nguyên tắc. Hằng số cân bằng của phản ứng ở $25^\circ C$ được tính như sau:

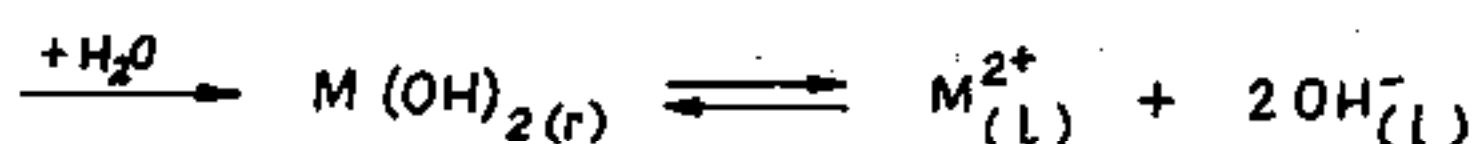
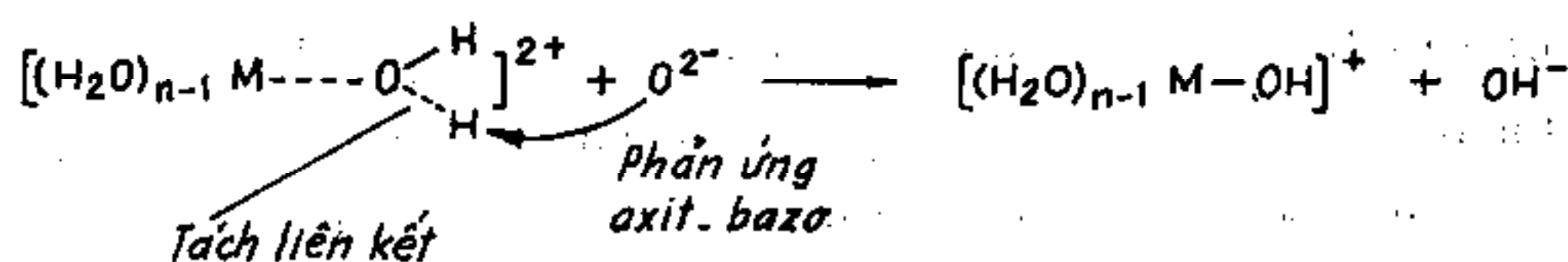
$$K = \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{HCO_3^-}^2}{p_{CO_2}} = 10^{-7.81} \text{ kPa}^{-1}$$

Vì một ion Ca^{2+} tỷ lệ với hai ion HCO_3^- nên nồng độ Ca^{2+} tương ứng $m_{Ca^{2+}} = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/kg}$ ($\approx 20 \text{ mg/l}$) khi áp suất riêng phần của CO_2 trong khí quyển phổ biến ở mức $p_{CO_2} = 0,0355 \text{ kPa}$. Đối với áp suất của CO_2 bằng 1 kPa như vẫn đặc trưng cho nước hay đất thì nồng độ canxi $m_{Ca^{2+}} \approx 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kg}$ (63 mg/l). Nếu trong khí quyển chỉ có CO_2 ở áp suất thường thì $m_{Ca^{2+}} = 7,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kg}$ (294 mg/l).

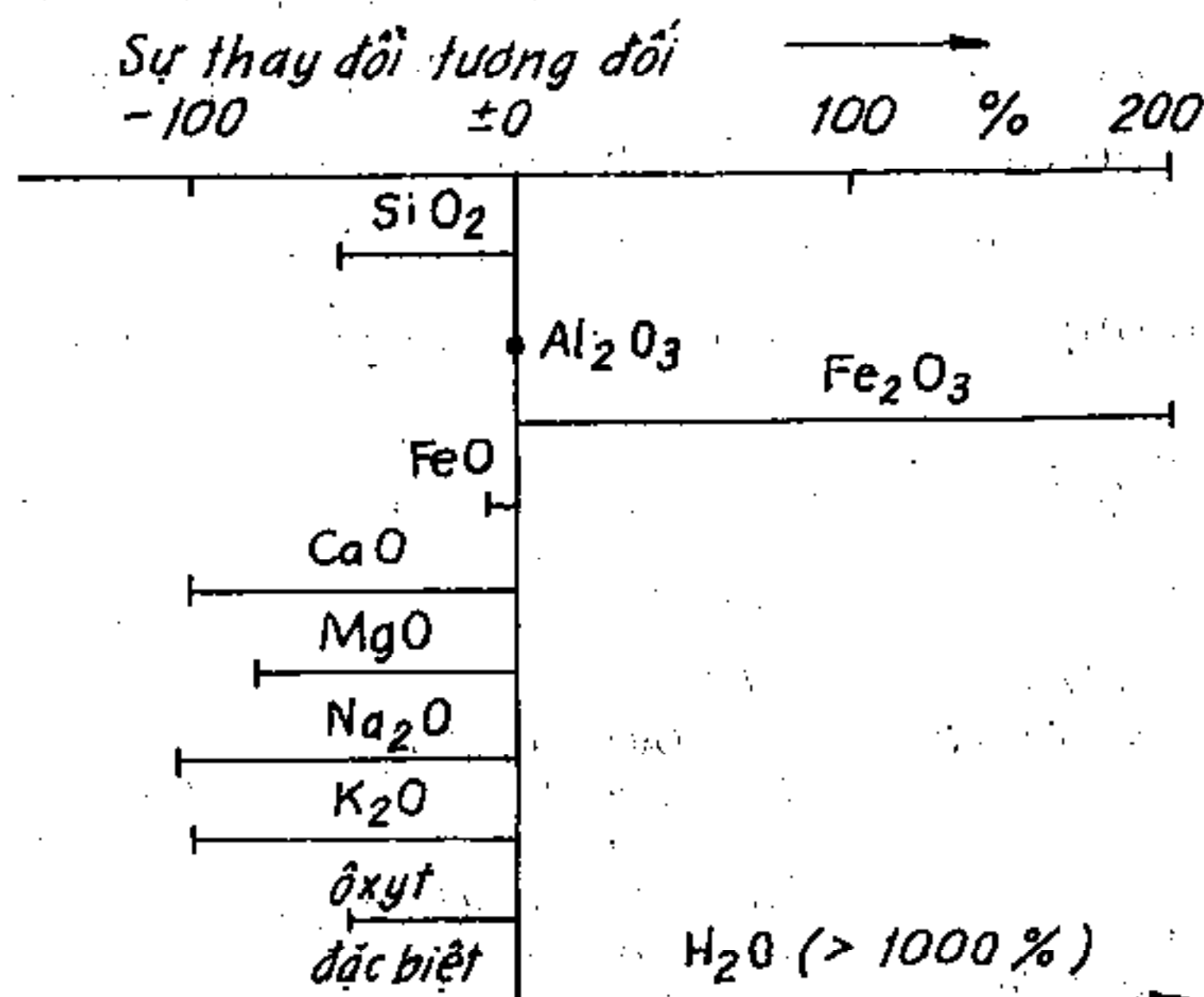
Phản ứng của CO_2 và nước với các chất trong vỏ Trái đất như Mg, Na, K... cũng xảy ra tương tự.

III.3.3. Quá trình thủy phân

Thủy phân là dạng đặc biệt của quá trình phân ly ion mô tả phản ứng giữa nước và các dạng hình thái hóa học khác nhau, dẫn tới việc phân tách liên kết OH trong phân tử nước. Cơ chế của nó có thể được mô tả qua ví dụ phản ứng của oxyl kim loại hóa trị II với nước như sau:



Qua quá trình phong hóa thủy phân, các ion kim loại trong những phản ứng tiếp theo giải phóng năng lượng liên kết M-O từ các đá. Quá trình phong hóa dẫn tới sự thay đổi thành phần đá. Đối với một số khoáng, khả năng phong hóa thay đổi theo trình tự sau:

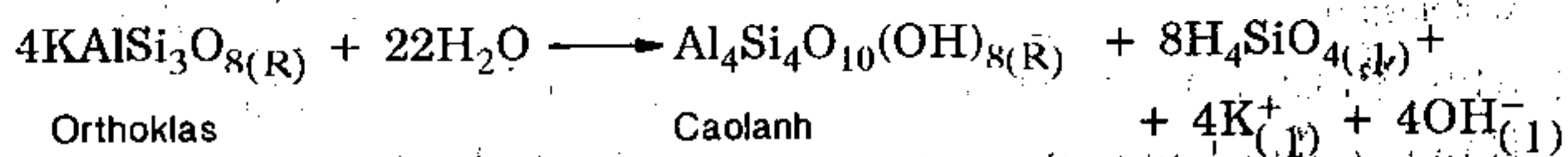


Hình III-3. Mô tả sự thay đổi của thành phần đá trong quá trình phong hóa hóa học

Liên kết $Mg-O < Fe^{+2} - O = Mn^{+2} - O < Ca-O < Si-O < Al-O < Ti-O$
 E_D (kJ/mol) 377 < 389 ≈ 389 < 423 < 468 < 582 < 674

Các kết quả nghiên cứu quá trình phong hóa chỉ ra rằng, các ôxyt Al_2O_3 và Fe_2O_3 rất ít chịu phong hóa, việc tăng hàm lượng Fe_2O_3 là do sự ôxy hóa của Fe^{2+} tạo nên, còn các khoáng khác chứa Ca và Na có tốc độ phong hóa cao hơn các khoáng chứa Mg và K.

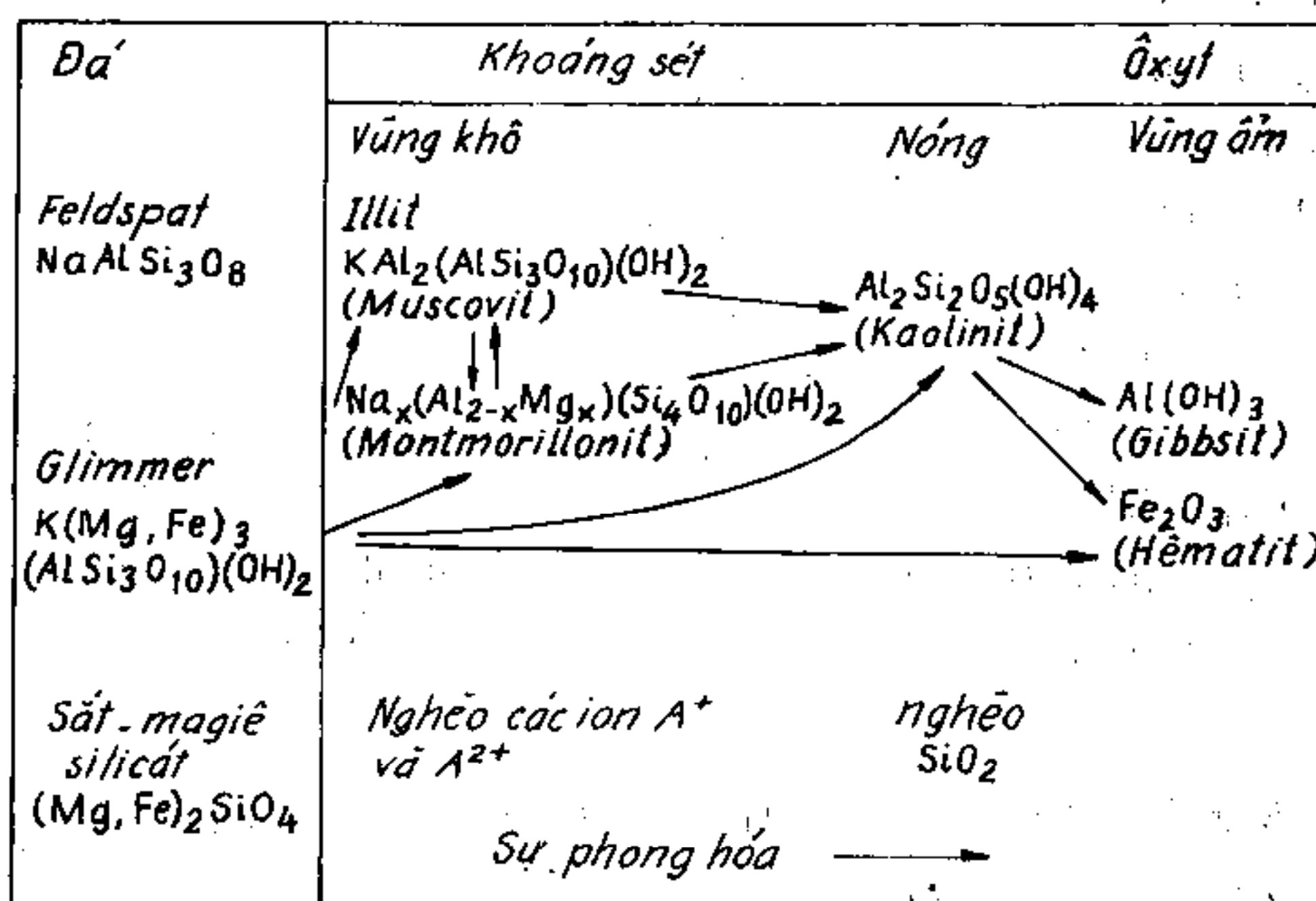
Phong hóa thủy phân của orthoklas được mô tả qua phương trình tổng hợp sau:



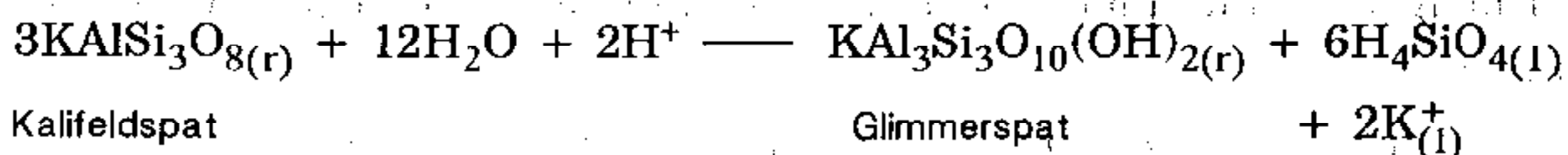
Trong diễn biến của quá trình, pH của môi trường xung quanh có tăng lên nhưng không tới mức trung hòa bởi các thành phần axit có nguồn gốc vô cơ hoặc hữu cơ. Bước đầu tiên của phong hóa là sự hydrat hóa trở lại

Đá kết tinh sơ bộ từ các macma nóng chảy (canxifeldspat, ôlivin) bị phong hóa nhanh hơn so với thạch anh và kalifeldspat kết tinh ở nhiệt độ thấp. Kết quả này là không mong đợi vì các vật thể rắn kết tinh sơ bộ bước đầu theo thói quen sẽ chiếm năng lượng mạng lưới cao nhất, đồng thời sự kết tinh của các macma ở nhiệt độ cao và sự có mặt của nước dẫn tới một cơ chế hoàn toàn khác với những điều kiện áp suất và nhiệt độ trong sự phong hóa xảy ra ở môi trường nước.

Việc tạo thành khoáng đất sét chịu ảnh hưởng mạnh của các yếu tố khí hậu. Ở những vùng khí hậu có tính qui luật và có lượng mưa hàng năm tương đối cao thì sự tạo thành kaolanh giảm, trong khi các khoáng với hàm lượng cao của Mg, K và Fe(II) xuất hiện nhiều ở vùng khô, còn ở vùng nhiệt đới ẩm thường xuất hiện các khoáng với các ôxyt đơn giản (Fe_2O_3 , Al_2O_3).



Qua hàm nhiệt động (năng lượng tự do ΔG), có thể dự đoán giới hạn bền vững của các sản phẩm tạo thành trong quá trình phong hóa. Quá trình phong hóa của kalifeldspat thành glimmerspat được mô tả theo phương trình phản ứng sau:



Hằng số cân bằng của phản ứng này được tính như sau:

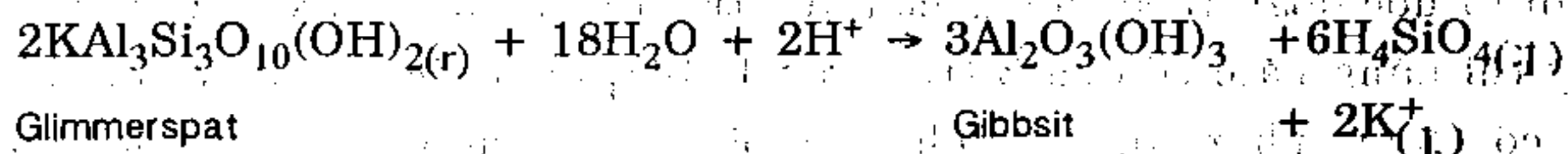
$$K = \frac{C_{K^+}^2}{C_{H^+}^2} C_{H_4SiO_4}^6 = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right)$$

Ở $T = 298,15^\circ\text{K}$, giá trị của $K = 10^{-7,35}$ và như vậy:

$$2\lg\left(\frac{C_{K^+}}{C_{H^+}}\right) + 6\lg C_{H_4SiO_4} + 7,53 = 0$$

Đặt trục $Y = \lg\left(\frac{C_{K^+}}{C_{H^+}}\right)$ và trục $X = \lg C_{H_4SiO_4}$, kết quả sẽ được một

đường thẳng với độ dốc - 3 và đó chính là giới hạn bền của kalifelspat và glimmerspat. Tương tự có thể xác định giới hạn bền của gibbsit và như vậy có khả năng xác định các sản phẩm phong hóa bền vững.



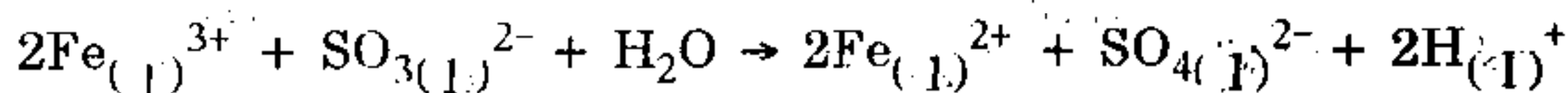
Với $K_{298,15^\circ\text{K}} = 10^{-18,6}$ ta có:

$$2\lg\left(\frac{C_{K^+}}{C_{H^+}}\right) + 6\lg C_{H_4SiO_4} + 18,6 = 0$$

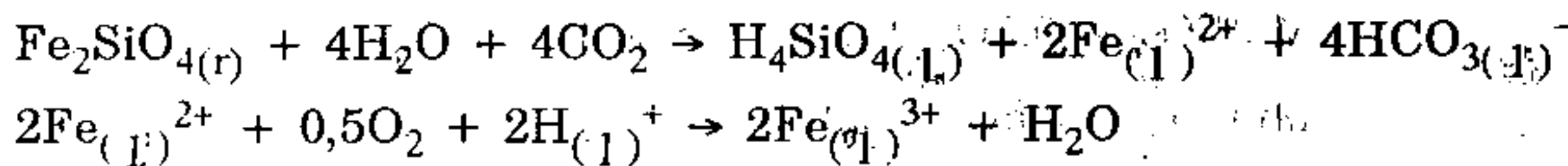
III.3.4. Quá trình phong hóa oxy hóa khử

Đối với những liên kết chứa các cation hay anion có tính khử hoặc oxy hóa ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-} \dots$), diễn biến của quá trình phong hóa phụ thuộc vào dạng và độ lớn của thế oxy hóa tiêu chuẩn, cũng như giá trị pH của môi trường.

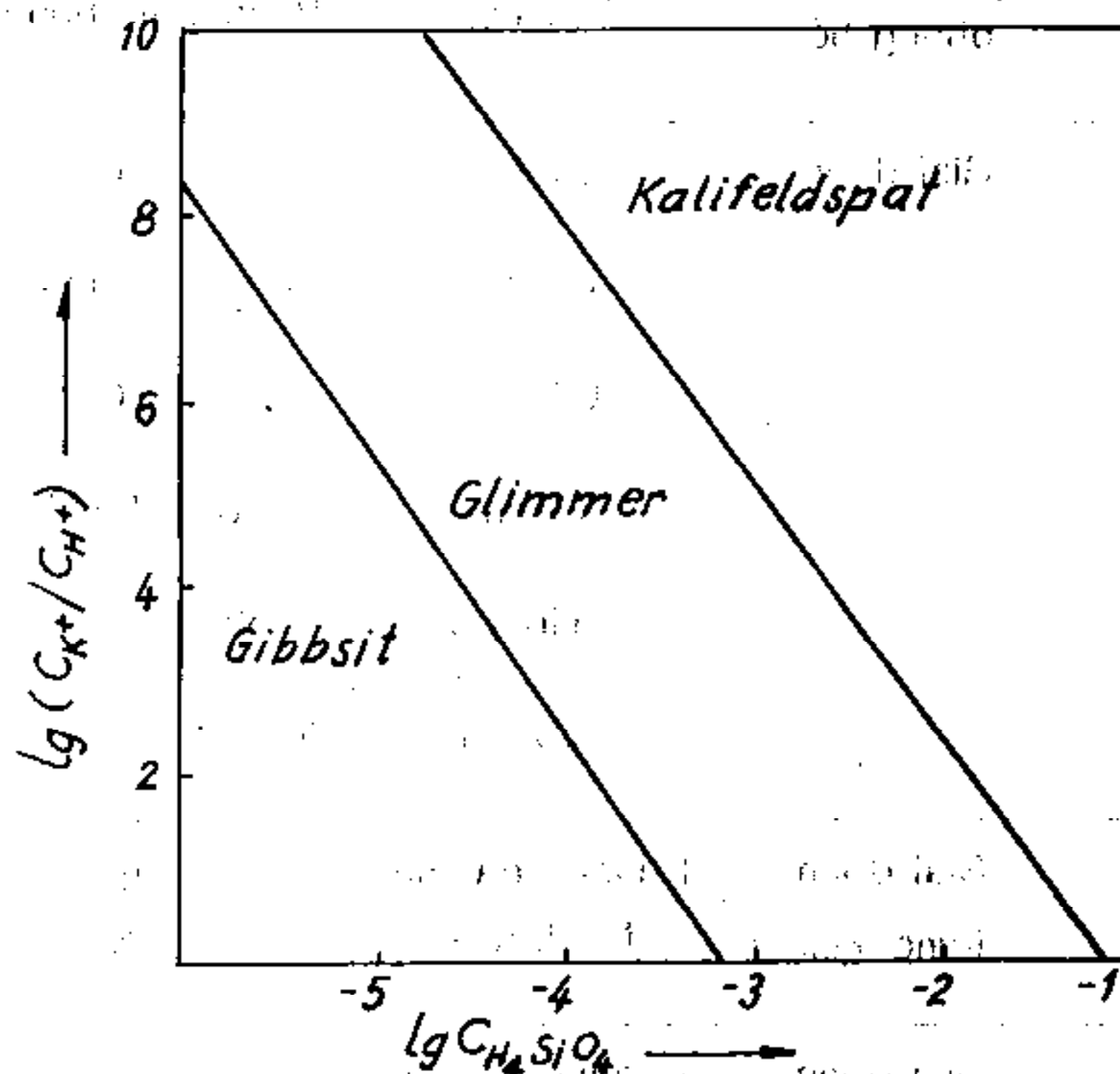
Giữa Fe^{3+} và SO_3^{2-} đặc biệt dưới tác dụng đệm của các proton sẽ xảy ra phản ứng sau:



Quá trình phong hóa của các khoáng sắt fayalit Fe_2SiO_4 xảy ra dưới điều kiện oxy hóa khi có mặt của CO_2 như sau:

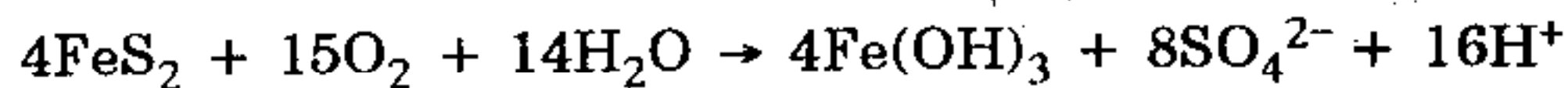


Trên cơ sở thủy phân chiếm ưu thế và sự kết tủa ion Fe^{3+} dưới dạng

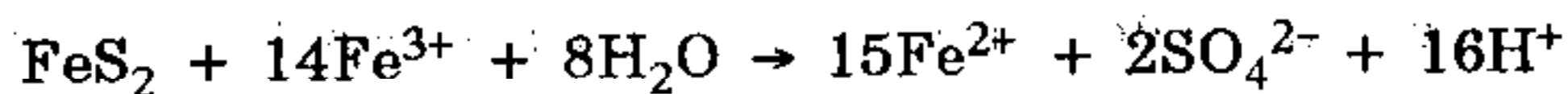


Hình III-5. Giới hạn bền của các khoáng

Fe(OH)_3 hoặc Fe_2O_3 thì quá trình xảy ra nhanh. Trong quá trình phong hóa oxy hóa pyrit FeS_2 thì các thành phần Fe và S sẽ được oxy hóa đồng thời. Phương trình tổng cộng của quá trình như sau:



Kết quả của quá trình oxy hóa là xuất hiện môi trường axit mạnh, giá trị pH sẽ càng nhỏ do phản ứng sau đây:

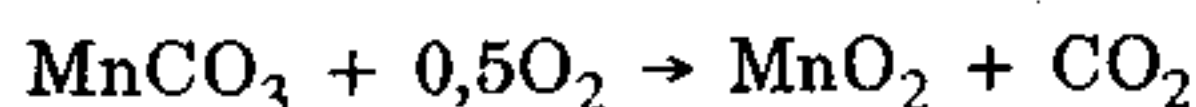
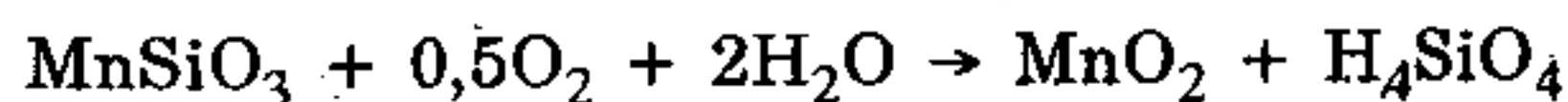


Những biến đổi tương tự cũng xảy ra đối với việc axit hóa nước ngầm. Người ta ước đoán theo cơ chế của quá trình trên xảy ra trong các mỏ than ở Mỹ thì hàng năm có đến 8 triệu tấn H_2SO_4 được tạo thành và do đó cần phải có những phản ứng vi sinh hoặc phản ứng trung hòa tiếp theo để xử lý.

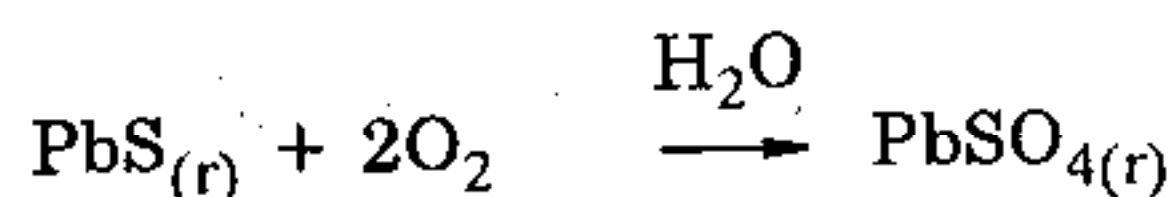
Bảng III.3. Các khoáng và sản phẩm phong hóa của chúng

Các bước phong hóa	Khoáng	Phần giải phóng	Phần còn lại	Vùng khí hậu
Giai đoạn đầu	Biotit	K^+ , Mg^{2+}	Đất sét, limonit	khô
	Calcit	Ca^{2+} , HCO_3^-	Canxi	
	Gibbs	Ca^{2+} , SO_4^{2-}	Gibbs	
	Ôlivin	Mg^{2+} , Fe^{2+}	Đất sét, limonit	
	Feldspat	Na^+ , Ca^{2+}	Đất sét	
	Piroxen	Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+}	Đất sét, limonit, hematit	
Giai đoạn trung gian	Khoáng đất sét Muskowit	SiO_2 K^+ , SiO_2	Bôxít, đất sét Muscovit	nóng
Giai đoạn cuối	Khoáng đất sét	SiO_2	Bôxít và ôxyt sắt	ấm (mưa)
	Gibbsit		Gibbsit	
	Hematit		Hematit	

Ví dụ quá trình phong hóa oxy hóa của khoáng mangan là các phản ứng của rhodonit (MnSiO_3) và manganspat (MnCO_3):



Các khoáng sunfit tham gia quá trình phong hóa oxy hóa tạo thành liên kết sunfat. Ví dụ quá trình oxy hóa galenit (PbS):



Chú ý rằng tốc độ phong hóa đối với từng loại đá rất khác nhau và phụ thuộc vào nhiệt độ, độ ẩm của không khí. Sự phong hóa xảy ra nhanh ở vùng nhiệt đới, trước hết là với các khoáng kim loại kiềm hoặc kiềm thổ. Bảng III.3 đưa ra những sản phẩm của quá trình phong hóa điển hình tại các vùng khí hậu khác nhau. Các giai đoạn phong hóa và các khoáng còn lại trong thiên nhiên được xác định theo dạng và tính chất của vùng đất chịu phong hóa.

Những chất độc ô nhiễm do hoạt động của con người thải vào đất có thể làm thay đổi tốc độ quá trình phong hóa và sản phẩm của chúng. Trong môi trường axit thì phản ứng thường nhanh hơn và do đó làm thay đổi chất lượng đất.

III.4. HÓA HỌC CỦA ĐẤT

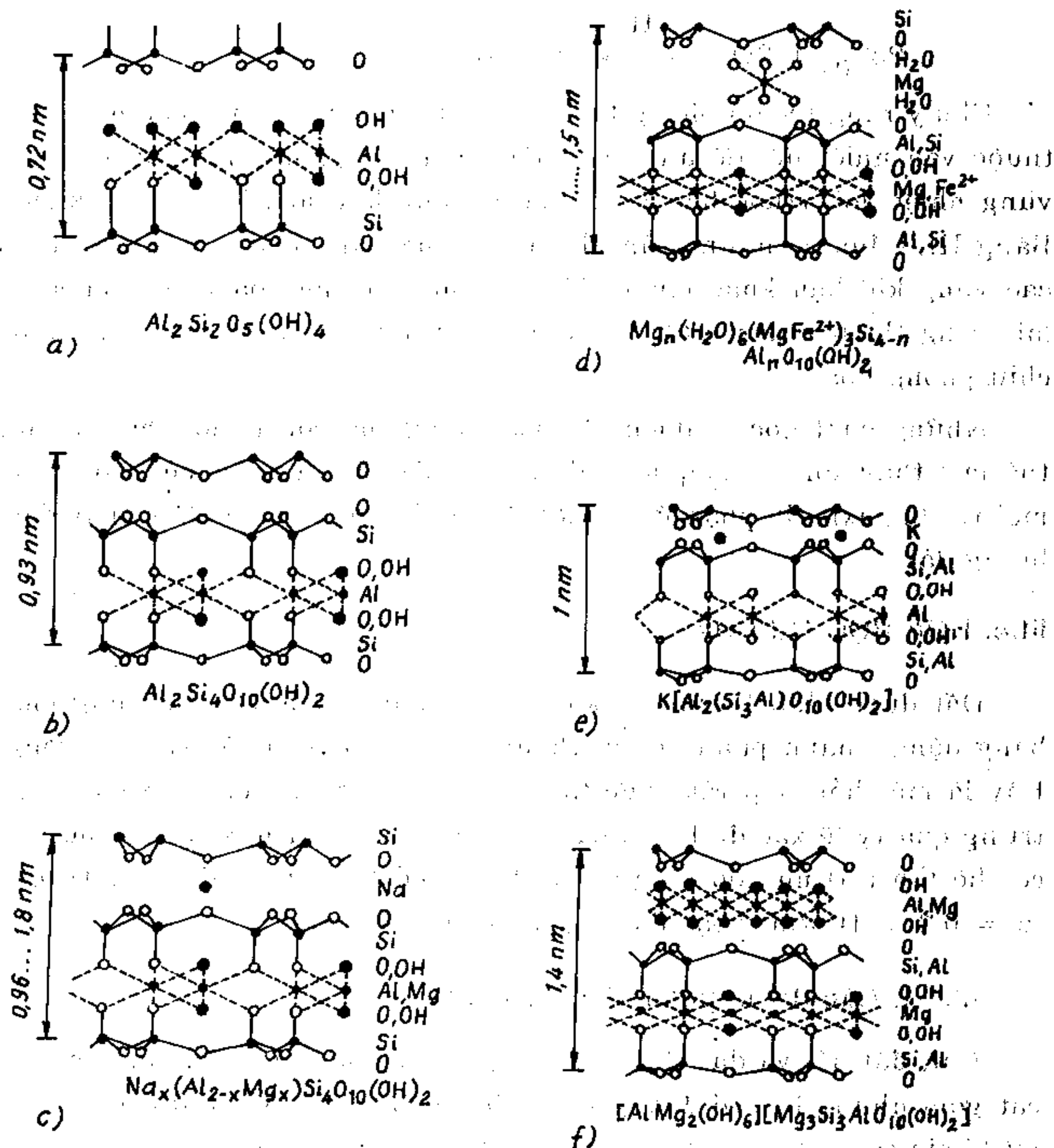
Đất được hình thành từ bốn thành phần chính tồn tại trong một cân bằng động: thành phần vô cơ, thành phần hữu cơ, nước và khí trong đất. Đây là một hỗn hợp rất phức tạp về mặt hóa học. Mỗi miền đất được đặc trưng qua tỷ lệ xác định của các chất rắn và thể tích rỗng (nơi mà các khí có thể tồn tại) như độ rỗng chứa khí thô ($d > 10 \mu\text{m}$), độ rỗng trung bình ($d = 0,2 \div 10 \mu\text{m}$) hoặc độ rỗng mịn ($d < 0,2 \mu\text{m}$).

III.4.1. Các thành phần vô cơ của đất

Cát, đất sét và đất thịt là những thành phần vô cơ chính của đất. Đất cát gồm những hạt có đường kính $50 \div 2000 \mu\text{m}$ (thạch anh), màu sáng, dễ xử lý gia công, có khả năng thấm nước và các muối hòa tan, khả năng hấp thụ ít. Đất thịt gồm những hạt có đường kính $2 \div 50 \mu\text{m}$ và chủ yếu gồm cát, CaCO_3 , canxi và aluminosilicat. Đất sét có đường kính hạt $< 2 \mu\text{m}$, đó là những silicat hoặc aluminosilicat do kết quả của quá trình phong hóa. Nhờ kích thước hạt nhỏ nên có khả năng hấp thụ nước và các muối tan. Khi trong đất có ít thành phần hữu cơ thì khả năng thấm nước kém.

Khái niệm khoáng đất sét mô tả những thành phần vô cơ có cấu trúc lớp (phyllosilicat). Sự tạo thành lớp đối với đất sét điển hình là kết quả của sự liên kết của hai nhóm nguyên tố cơ bản: nhóm SiO_4 (têtrae) và nhóm $\text{MO}_x(\text{OH})_{6-x}$ (ôctaе), trong đó M có thể là Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} hay Fe^{3+} nằm ở trung tâm của nhóm. Hai nhóm này được nối với nhau bởi những nguyên tử oxy.

Cấu trúc cơ bản của nhóm khoáng đất sét hai tầng là nhóm têtraе và



Hình III-6. Cấu trúc của một số khoáng đất sét. [1]

a. Kaolinit; b. Pyrophyllit; c. Montmorillonit; d. Vermiculit; e. Glimmer; f. Clonit

ôctae liên kết theo tỷ lệ 1:1. Nguyên tử oxy của nhóm tetrae sẽ nối nguyên tử silic với trung tâm của nhóm ôctae. Ion Al^{+3} trong nhóm ôctae là đặc trưng của kaolanh $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Ion Mg^{+2} trong nhóm ôctae là đặc trưng của antigorit $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Trong nhóm khoáng đất sét ba tầng thì cấu trúc cơ bản là nhóm ôctae và tetrae liên kết theo tỷ lệ 2:1, pyrophyllit là một ví dụ điển hình của nhóm này. Trong nhóm khoáng đất sét trung gian thì điển hình là các smektiten và montmorillinit hay glimmer.

Đất cát có thành phần chủ yếu là thạch anh, SiO_2 và một lượng nhỏ mica, $CaCO_3$... Đất cát mịn có kích thước hạt 0,05 đến 2,0 mm, đất cát thô gồm các hạt có kích thước 1 đến 2 mm. Còn đất thịt là lớp trung gian giữa đất cát và đất sét.

III.4.2. Nước và khí trong đất

Phần rỗng xốp trong đất chứa đầy nước và khí. Độ lớn của các khoảng trống được xác định bởi mật độ hạt và độ xốp, trong khi đó sự vận chuyển nước và khí vào các lỗ rỗng hay rãnh phụ thuộc chủ yếu vào cấu tạo của đất (tỷ lệ giữa cát, đất thịt và đất sét). Dạng của đất chứa nhiều khoáng sét thường có độ rỗng xốp lớn nhất. Đất cát độ rỗng xốp của hạt nhỏ, chứa một lượng nước ít ỏi và lượng nước chứa trong nó bị cây trồng hút hết. Ngược lại, đất sét chứa rất nhiều nước và đất sét giữ một lượng nước ở các lỗ rỗng nhỏ và rất khó tách.

Nước trong đất lưu thông nhờ những rãnh nhỏ với đường kính trên $10\mu\text{m}$. Nước giữ trong các lỗ xốp có $d < 2\mu\text{m}$ thường không sử dụng được cho cây trồng, bởi nó thường tồn tại dưới dạng hơi nước, với hàm lượng lớn hơn nhiều so với hơi nước trong khí quyển. Phần pha lỏng xuất hiện khi tiếp xúc với hạt đất rắn (dung dịch đất) sẽ làm cho một phần nhỏ các chất dinh dưỡng bị hòa tan, phần này chịu ảnh hưởng mạnh bởi độ pH của dung dịch đất và sự có mặt của các chất lạ.

Khí trong đất được xác định qua hàm lượng oxy của chúng cần cho sự phân hủy oxy hóa các hợp chất hữu cơ. Đất bão hòa nước, thuận lợi cho các quá trình khử. Khí trong đất khác với không khí bình thường bởi hàm lượng nước rất cao, bởi liên kết của chúng trong những lỗ rỗng và không gian trống của đất khác nhau và nồng độ CO_2 cao hơn từ $5 + 100$ lần so với nồng độ CO_2 trong khí quyển. Khi quá trình trao đổi chất giữa địa quyển và khí quyển không đầy đủ thì những khí như NO_2 , NO , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , H_2S được sinh ra và có trong thành phần của khí trong đất.

III.4.3. Các thành phần hữu cơ của đất

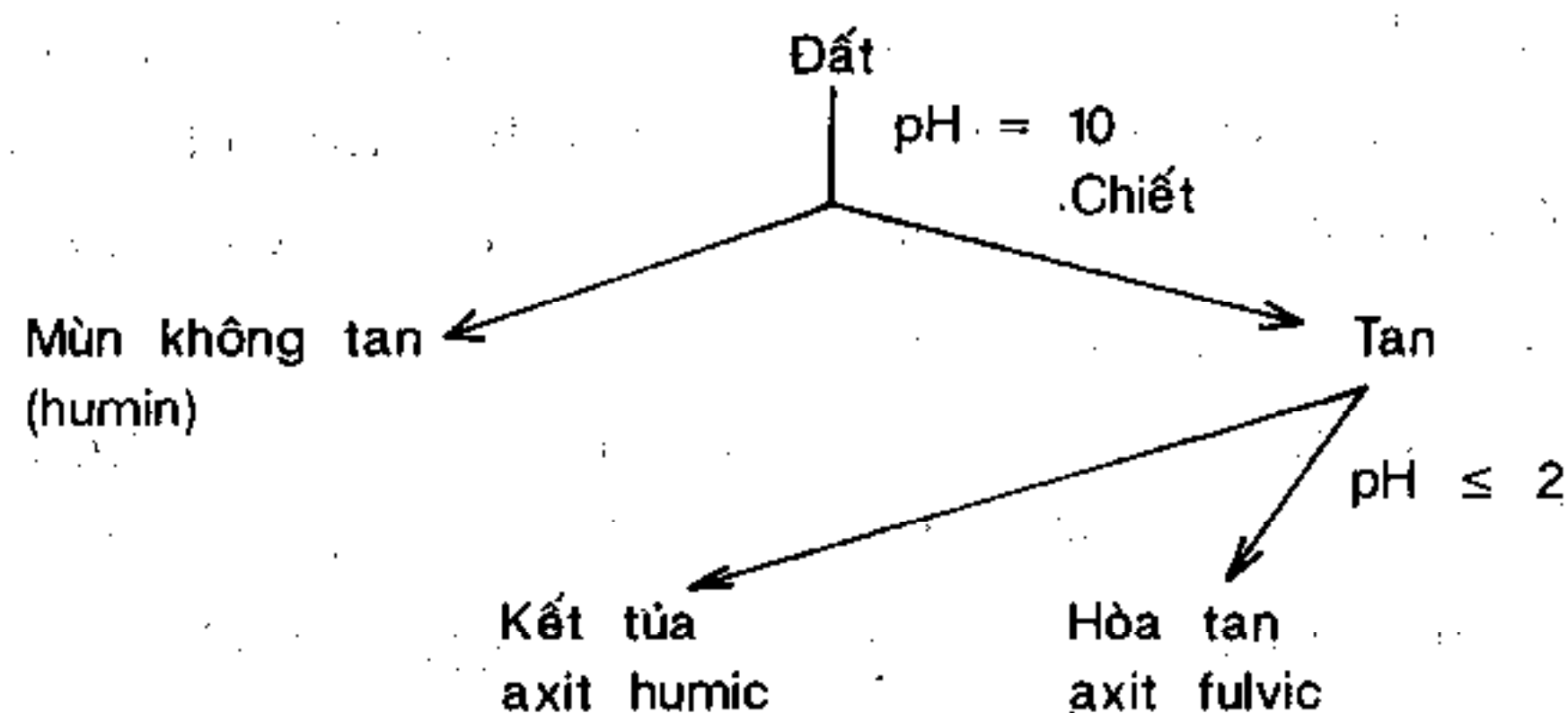
Mặc dù các chất hữu cơ chỉ chiếm $2 + 5\%$ tổng khối lượng của đất nhưng rất quan trọng đối với những phản ứng hóa học. Các thành phần hữu cơ trong đất thường nằm ở những lớp trên cùng, gồm các khí sinh học (sinh khối), một phần các chất phân hủy của động thực vật và các chất mùn (humus). Phần hữu cơ trong đất phụ thuộc vào các yếu tố khí hậu, địa hình và tình trạng cải tạo của đất.

Các thành phần hữu cơ trong đất có thể xếp loại theo các chất mùn và các chất không phải mùn. Các chất không phải mùn như các cacbohydrat, prôtein, aminoaxit, mỡ... Các axit hữu cơ bậc thấp có trong đất được khoáng hóa nhanh bởi các vi sinh vật, vì vậy tuổi thọ của chúng trong đất rất ngắn. Các chất mùn, ngược lại có cấu trúc phức tạp, có tính axit và thường có màu tối, chủ yếu là các hợp chất thơm đa điện ly và một phần là các hợp

chất chứa hydro với khối lượng phân tử 300 đến 100.000. Chúng là những bậc trung gian của quá trình khoáng hóa các chất hữu cơ trong bùn và ảnh hưởng tới khả năng hút nước, khả năng trao đổi ion của đất cũng như khả năng liên kết các ion kim loại.

Trên cơ sở độ hòa tan theo sơ đồ dưới đây ta có thể chia các chất mùn thành ba dạng:

- Các axit humic với khối lượng phân tử từ 20.000 đến 100.000, có thể hòa tan trong môi trường kiềm và khi pH giảm (axit hóa) thì lại kết tủa.
- Axit fulvic có khối lượng riêng nhỏ và có hàm lượng các nhóm chức axit cao, hòa tan trong kiềm, hòa tan cả khi $\text{pH} \leq 2$.
- Humin gồm các chất cao phân tử còn lại, không tan, có màu đen, xuất hiện do quá trình già hóa của axit humic và axit fulvic.



Bảng III.7. Thành phần của axit humic và axit fulvic[1]

Thành phần	Axit humic	Axit fulvic
C	56,5	50,9
H	5,5	3,3
O	32,9	44,8
N	4,1	0,7
S	1,1	0,3
Thành phần các nhóm chức năng theo mol/kg		
-COOH	4,5	9,1
-OH(phenol)	2,1	3,3
-OH(rượu)	2,8	3,6
=CO(ketone)	1,9	2,5
=CO(chinon)	2,5	0,6
-OCH ₃	0,3	0,1

Bảng III.7. Cho biết các thành phần cấu trúc của axit humic và axit fulvic.

Ngoài ra trong đất còn có các hydrocacbon, chiếm từ 5 đến 20% tổng chất hữu cơ trong đất. Cấu tạo và tính chất của chúng cho đến nay cũng chưa được làm sáng tỏ hoàn toàn, mặc dù chúng đóng vai trò quan trọng trong việc liên kết các ion kim loại từ nguồn khí quyển vào đất và ảnh hưởng tới quá trình sinh học xảy ra trong đất. Nhiều chất hữu cơ là sản phẩm của quá trình phân hủy động thực vật, trong đó các axit hữu cơ bậc thấp chiếm một phần rất nhỏ nhưng lại rất quan trọng.

Các liên kết nitơ hữu cơ trong đất gồm các amin axit và đường hữu cơ như purin, pyrimidin. Ngoài ra, trong đất còn có các hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh có nguồn gốc từ các axit amin như cysten ...

Vì các chất hữu cơ trong đất tạo phức với các khoáng đất sét nên đặc tính của các hạt keo đất có thay đổi và chúng có thể là chất hấp phụ đối với các khoáng cũng như có thể liên kết hàng loạt các chất với nhau qua quá trình hấp phụ.

Cũng còn phải kể đến các chất hữu cơ tổng hợp nhân tạo có trong đất như các loại phân bón hữu cơ, thuốc trừ sâu hữu cơ, các chất thải rắn công nghiệp và sinh hoạt.

Các vi sinh vật trong đất

Do đất có nhiều chất dinh dưỡng nên có nhiều loại sinh vật có thể sống trong đất, như các vi khuẩn, tảo đơn bào, giun, bọ, nhặng... Đất càng giàu chất hữu cơ và có độ ẩm cao thì càng chứa nhiều vi sinh vật, vì đó là môi trường tốt cho vi sinh vật phát triển. Ví dụ, vi khuẩn ở lớp trên cùng của đất chiếm 70 đến 90%, xạ khuẩn chiếm 10 đến 30%, nấm chiếm 1%.... tổng số vi sinh vật trong đất.

Độ pH của đất ảnh hưởng nhiều tới quá trình sống và phát triển của vi sinh vật, quyết định tới thành phần của đất, chủng loại cũng như số lượng vi sinh vật. Ở pH dưới 5, tồn tại nhiều vi khuẩn ưa axit và một số loài thủy

nấm. Ở pH trên 8, tồn tại nhiều vi khuẩn lên men để trung hòa kiềm trong môi trường.

Độ sâu của lớp đất cũng ảnh hưởng tới sự sống của vi sinh vật. Ở lớp trên cùng có chứa nhiều vi khuẩn hiếu khí, do lớp đất này chứa nhiều khí hơn lớp dưới và tiếp xúc với khí quyển. Ở lớp đất dưới sâu có nhiều vi khuẩn yếm khí là chủ yếu. Các vi khuẩn trên cùng góp phần vào các quá trình chuyển hóa sinh học hoặc xúc tác cho quá trình chuyển hóa hóa học, làm thay đổi thành phần của đất.

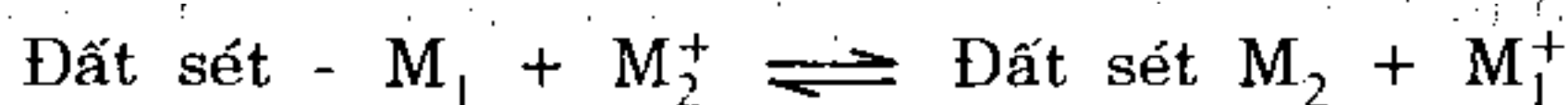
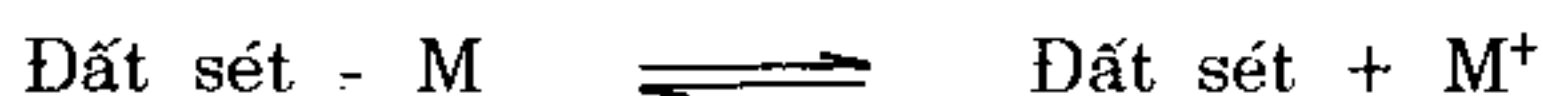
III.4.4. Tính chất của đất

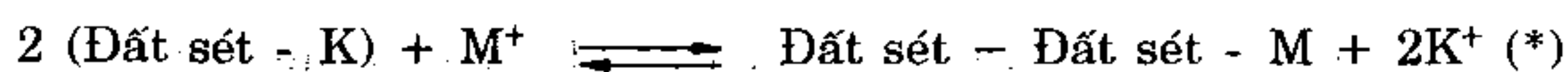
Đất là một thành phần của môi trường được đặc trưng bởi các yếu tố vật lý và hóa học cũng như các thông số tương ứng như độ phân bố hạt theo kích thước, độ pH, thành phần khô, hàm lượng nước, độ rỗng, khả năng hấp thụ, khả năng trao đổi ion...

Các thành phần vô cơ và hữu cơ trong đất có khả năng trao đổi ion và tạo thành các hợp chất hóa học dưới dạng các keo đất. Các aluminosilicat là những anion đa điện ly, điện tích âm của chúng được tích tụ lại nhờ những cation có khả năng trao đổi ion trong mạng lưới không gian của đất. Các đất sét thường có bề mặt riêng lớn, từ 200 đến 800 m²/g. Việc tạo nên bề mặt từ các lớp đơn đã làm xuất hiện một số lớn các trung tâm hoạt tính có tính chất rất khác nhau để thực hiện trao đổi với các chất tham gia phản ứng phù hợp. Bên cạnh các cation có khả năng trao đổi và các nhóm nguyên tử nhôm không bão hòa ở các nút mạng, còn có các nguyên tử oxy ở các lớp trong.

Nhóm OH là nhóm có thể phân proton hoặc khử proton trong những điều kiện pH thích hợp. Nó có thể làm cho các kim loại tích điện hoặc liên kết với nhau nhờ quá trình hấp phụ đặc biệt. Nhóm hydroxyl của các axit hữu cơ trong đất cũng có những khả năng tương tự.

Phản ứng trao đổi cation với đất có thể được diễn tả như sau:





Phương trình (*) cho thấy, các đất sét có thể có khả năng giải phóng ion K^+ để cung cấp cho cây trồng. Những phản ứng như vậy thường bị ảnh hưởng bởi các chất lạ, là những chất có thể chiếm chỗ của ion K^+ trên bề mặt của đất và được hấp thụ trước.

Tính hấp thụ lựa chọn cation được xác định phần lớn bởi hóa trị. Ví dụ khả năng hấp thụ của các ion được xếp theo trình tự như sau: $\text{Al}^{+3} > \text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. Với những cation có cùng hóa trị thì độ lớn của ion hydrat hóa đóng vai trò quyết định, đặc biệt là đối với các ion hóa trị thấp thì độ lớn của ion hydrat hóa càng cao.

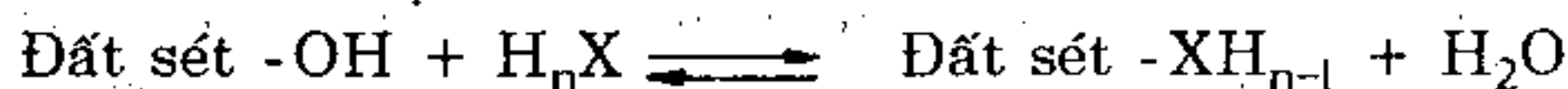
Khả năng trao đổi anion của khoáng phù hợp theo phương trình sau rất ít được chú ý:



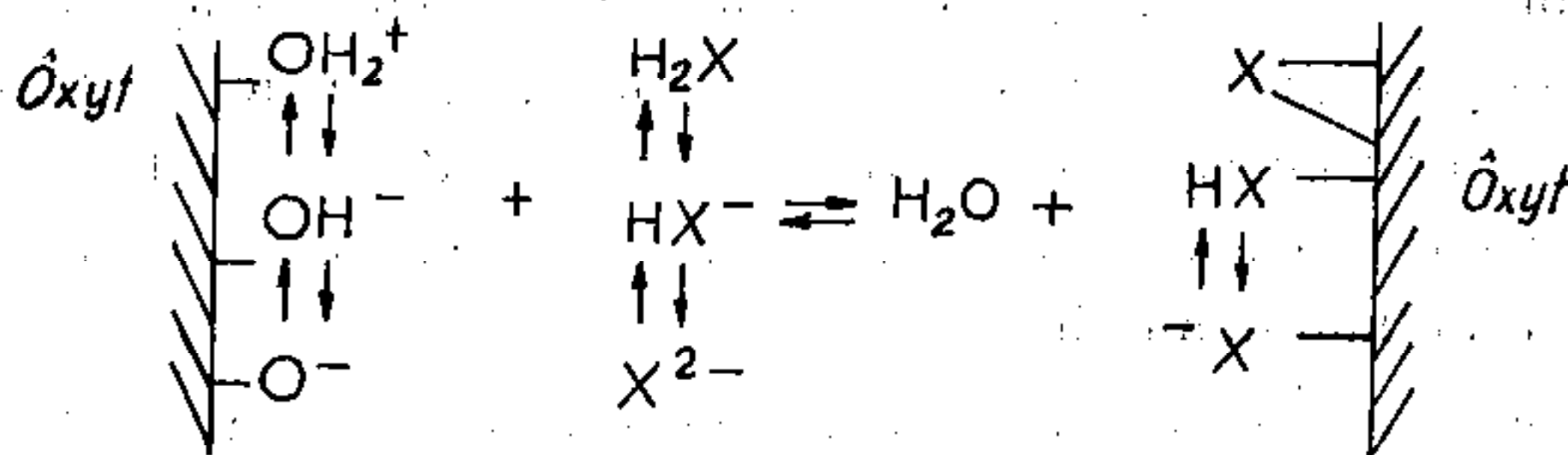
Liên kết anion do các hạt keo trong đất sẽ ảnh hưởng mạnh bởi khả năng trao đổi anion này, bất kể đó là liên kết do hấp phụ điển hình hay không điển hình. Liên kết không điển hình do tác dụng tĩnh điện của các anion trong axit mạnh với bề mặt khoáng bên trong các lớp và lớp khuếch tán kép, theo sơ đồ:



Liên kết hấp phụ điển hình là do tác dụng trao đổi của các anion với bề mặt khoáng dưới sự tạo thành các liên kết bề mặt, ví dụ như:



Các nitrat có liên kết yếu hơn nhiều so với photphat là chất có khả năng hấp phụ cao nhất là với các khoáng chứa nhôm và sắt. Như thế, trong đất có độ hấp thụ mạnh chỉ có một phần nhỏ nitrat có giá trị với cây trồng. Theo Kummer và Stum thì quá trình trao đổi đặc biệt của các bề mặt rắn (chứa nhóm OH là chủ yếu) với các axit vô cơ hoặc hữu cơ yếu (H_3PO_4 , HF, RCOOH ...) có thể mô tả theo mô hình sau: [2]



Hình III-7. Mô hình mô tả tác động trao đổi của axit yếu với bề mặt ôxyt

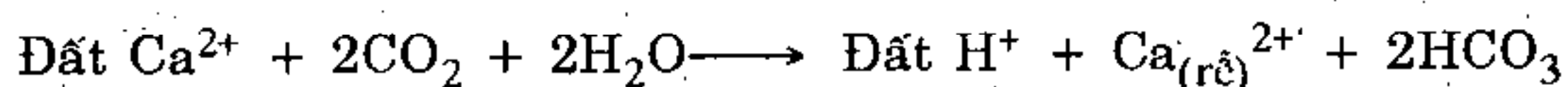
Dung lượng trao đổi ion của một số khoáng có thể xếp theo thứ tự sau:

Vermiculit ($1 \div 1,5$ mol/kg) > montmorillonit ($0,7 \div 1,2$ mol/kg) > clorit ($0,1 \div 0,4$ mol/kg) > halloynit ($0,05 \div 0,5$ mol/kg) > kaolinit ($0,03 \div 0,15$ mol/kg).

Quá trình trao đổi anion xảy ra chủ yếu trên đường giao tuyến ở bề mặt các cạnh của cấu tạo khoáng đất sét và chịu ảnh hưởng của kích thước tinh thể cũng như hóa trị của cation ở các vành của lớp ôktae. Đối với khoáng montmorillonit thì dung lượng trao đổi anion từ $0,2 \div 0,3$ mol/kg.

Hàng loạt các hợp chất hữu cơ với độ lớn phân tử khác nhau, trước hết là các hợp chất có tính axit hoặc kiềm yếu, sẽ được hấp phụ lên các khoáng hai tầng hoặc ba tầng. Các liên kết này có thể do nhiều cơ chế trao đổi khác nhau như liên kết tĩnh điện, liên kết giữa các trung tâm hoạt tính và giữa các nhóm hoạt động, liên kết ion lưỡng cực, cầu hydro và có thể xảy ra ở đường giao tuyến, trên bề mặt hoặc ở các lớp trung gian. Các liên kết trên là nguyên nhân gây nên sự cố định các hợp chất hữu cơ với các vi sinh và hóa chất nông nghiệp, cũng như biến đổi bề mặt phân chia của các hợp chất cacbua hydro trong địa quyển, đó cũng là nguyên nhân gây nên sự thay đổi cấu trúc của đất và khả năng hấp thụ hay thẩm thấu của các thành phần nước trong đất.

Các humic có dung lượng trao đổi cation rất cao. Các cation trong đất sẽ trao đổi với ion H^+ nhờ CO_2 và nước. Ví dụ:



Nhờ qua trình trao đổi theo cơ chế trên mà các nguyên tố vi lượng Bo, Cl, Na, Cu, Fe, Mn, Zn, Mo... trở nên có giá trị dinh dưỡng đối với thực vật.

Các ôxyt kim loại trên bề mặt khoáng đất sét trao đổi anion ở pH cao:



III.4.5. Những chất dinh dưỡng vi mô và vĩ mô

Đối với cây, những nguyên tố vi lượng Bo, clo, natri, đồng, sắt, mangan, kẽm, vanadi, molybden,... chỉ có giá trị dinh dưỡng ở mức vi lượng, ở hàm lượng cao chúng lại gây độc. Phần lớn trong số đó có vai trò như thành phần của enzym, một số khác như Cl, Mn, Fe, Zn, vanadi tham gia trong quá trình tổng hợp quang học.

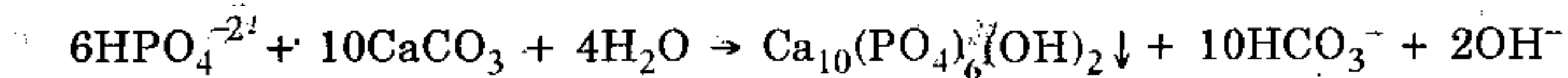
Các chất dinh dưỡng vĩ mô gồm cacbon, hydro, oxy, nitơ, photpho, lưu huỳnh, kali, canxi, magie... Khí quyển và nước là nguồn cung cấp C, H và O_2 . Các chất dinh dưỡng gốc nitơ có thể được tạo ra trực tiếp từ một số

thực vật và từ nitơ trong khí quyển nhờ vi khuẩn cố định nitơ.

Thành phần nitơ trong đất chủ yếu ở dạng hữu cơ, do kết quả của quá trình phân hủy thực vật và động vật chết, phân, nước tiểu... nó được hydro hóa thành NH_3 , NH_4^+ sau đó tiếp tục oxy hóa bởi vi khuẩn tạo thành NO_3^- và thực vật sẽ sử dụng NO_3^- làm chất dinh dưỡng. Khi cần thiết người ta sẽ bổ sung nitơ vào đất bằng cách bón phân urê $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, NH_4NO_3 hoặc $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$...). Các vi khuẩn sẽ chuyển hóa NH_4^+ thành NO_3^- để cho thực vật hấp thụ. Mặt khác một số cây họ đậu (đậu tương, linh lăng...) cũng có khả năng hấp thụ nitơ trong khí quyển nhờ các vi khuẩn cố định nitơ trên những nhánh rễ của nó và cung cấp một lượng đáng kể chất dinh dưỡng nitơ cho đất.

Phốtpho rất cần cho thực vật dù hàm lượng phốtpho trong thực vật cần rất thấp. Trong đất, các dạng H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} là những dạng photphat được sử dụng làm chất dinh dưỡng cho thực vật.

Trong đất chua, ion orthophotphat kết tủa hoặc hấp thụ bởi các cation như Al^{3+} , Fe^{3+} ... còn trong đất kiềm, nó sẽ phản ứng với CaCO_3 tạo ra hydroxyapatit kết tủa:



Kết quả là một lượng nhỏ phốtpho dưới dạng phân bón sẽ được lọc từ đất, đó là một lợi thế của việc dùng phân bón photphat.

Kali trong đất có tác dụng với một số enzym và đóng vai trò then chốt để cân bằng nước trong thực vật và đối với một số biến đổi của cacbonhydrat.

Hàm lượng kali tương đối phong phú trong bề mặt vỏ Trái đất nhưng nó lại rất ít có tác dụng đối với thực vật. Chỉ có kali trong khoáng đất sét mới có khả năng trao đổi và có giá trị đối với thực vật.

Người ta thường bổ sung chất dinh dưỡng cho đất dưới dạng phân bón với N, P, K là các thành phần chính, còn Mg^{2+} , SO_4^{2-} và các nguyên tố vi lượng là các thành phần phụ (phân bón NPK có tỷ lệ 6 - 12 - 8 nghĩa là trong phân bón này có: 6% N, 12% P (P_2O_5), 8% K (K_2O)).

Sự khan hiếm canxi trong đất là do canxi được thực vật hấp thụ hoặc bị cacbonat hóa bởi H_2CO_3 trong đất axit (chua) hoặc sự hấp thụ có lựa chọn giữa Ca với Na, K, Mg ở hàm lượng cao trong đất kiềm, bởi lẽ khả năng hấp thụ của cation phụ thuộc vào hóa trị của chúng $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$... và với cation cùng hóa trị thì phụ thuộc vào độ lớn của cation bị hydrat hóa như $r_{\text{Na}^+} = 95\text{pm} < r_{\text{K}^+} = 113\text{pm}$ nhưng $r_{\text{Na}^+ \text{ hydrat hóa}} = 276\text{pm} > r_{\text{K}^+ \text{ hydrat hóa}} = 232\text{pm}$.

Đất thiếu canxi nói chung được xử lý bằng vôi để cung cấp nhu cầu

canxi đối với thực vật.

Magiê cũng cần thiết cho cây trồng, nó có thể trao đổi ion với các chất hữu cơ hoặc đất sét trong đó lượng magiê khá nhiều. Magiê trong đất thiếu là do hàm lượng cao của Ca, Na, K trong đất.

III.5. CÁC CHẤT THẢI VÀ SỰ Ô NHIỄM ĐẤT

Đất là nơi chấp nhận một khối lượng lớn các chất thải của thiên nhiên và do con người mang đến.

Quá trình công nghiệp hóa càng phát triển với tốc độ cao thì hoạt động nhân tạo càng mở rộng ra ở nhiều lĩnh vực và chất thải ngày càng sinh ra nhiều hơn, đi vào môi trường đất, làm ô nhiễm đất. Các chất gây ô nhiễm đất có thể được phân loại như sau.

a) Ô nhiễm do chất thải công nghiệp

Các chất thải công nghiệp ở dạng thải rắn, lỏng, khí đều ảnh hưởng tới môi trường đất. Quá trình đốt nhiên liệu hóa thạch sinh ra nhiều chất thải dạng khí như SO_2 , NO_x , CO_2 , CO, H_2S và bụi.

Khí SO_2 , NO_2 , H_2S ... sinh ra đi vào khí quyển, có thể chuyển hóa thành SO_3 , SO_4^{2-} , NO_3^- gặp mưa tạo thành axit tương ứng gây nên mưa axit (xem II.10.1) rơi xuống mặt đất, thấm sâu vào đất làm tê liệt các hoạt động môi trường sinh thái, giảm độ pH trong đất, tăng độ linh động của các kim loại nặng và làm chuyển dịch cân bằng của một số phản ứng trong đất, dẫn tới thay đổi hoặc ngưng trệ hàng loạt hoạt động hóa học và vi sinh. Tuy nhiên, nhờ tính đệm và khả năng trao đổi ion của môi trường đất mà tác hại của mưa axit có giảm nhẹ so với đất, song phần không bị đất hấp thụ sẽ đi vào nước ngầm làm ô nhiễm nước ngầm trong đất.

Khí CO khi tiếp xúc với đất có thể tham gia vào thành phần các khí trong đất, làm hại các động vật trong đất do khả năng tạo phức với hồng cầu (cacboxylhemoglobin) làm máu không thể vận chuyển oxy và cản trở hô hấp. Một phần CO được hấp thụ trong keo đất, phần còn lại được oxy hóa thành CO_2 nhờ các vi sinh vật và oxy trong đất, sau đó chuyển thành sinh khối nhờ các vi khuẩn và nấm trong đất.

Bụi chứa nhiều kim loại nặng (như chì, kẽm...) sẽ lắng xuống đất tại khu vực gần nguồn, (ví dụ bụi chứa chì lắng xuống hai bên đường nơi nhiều ô tô qua lại) sẽ làm thay đổi thành phần đất tại đó và nhiễm độc đối với cây trồng và vật nuôi theo đường dây chuyền thực phẩm.

Các chất thải lỏng, (nước thải công nghiệp) chứa nhiều các chất vô cơ (các kim loại nặng, các hợp chất nitơ, photpho, lưu huỳnh, các cặn lắng vô cơ...) các chất hữu cơ (lignin, chất hữu cơ tổng hợp, hợp chất thơm mạch vòng, polychlorin biphenyl PCBs, dung môi hữu cơ..., các chất dầu mỡ, các chất tẩy rửa, v.v.. các chất hữu cơ có thể phân hủy bằng vi sinh vật, ...) mà thành phần chất ô nhiễm phụ thuộc vào đặc trưng ngành công nghiệp, nếu không được xử lý trước khi thải chúng sẽ được lưu giữ trong đất do chảy qua bề mặt đất, di chuyển lắng đọng hoặc thấm vào đất làm ô nhiễm đất bởi các chất trong nước thải, dẫn tới thay đổi tính chất của đất tại khu vực đó.

Các chất thải rắn công nghiệp như xỉ, phần thừa của quá trình gia công cơ khí, chất thải của các nhà máy năng lượng đốt than, nhà máy luyện kim, nhà máy hóa chất sử dụng nguyên liệu là quặng khai thác từ các mỏ... đã chiếm nhiều diện tích mặt đất của các khu vực xung quanh nhà máy. Dưới điều kiện tự nhiên, các quá trình phong hóa xảy ra sẽ làm thay đổi thành phần đất tại khu vực này, một số chất độc trong xỉ công nghiệp sẽ lan truyền trong đất làm ảnh hưởng đến chất lượng và năng suất cây trồng. Việc thải bỏ các chất thải rắn công nghiệp một cách tùy tiện đã để lại những hậu quả lâu dài cho vùng đất ở các khu công nghiệp, đồng thời còn ảnh hưởng tới chất lượng nước ngầm, đặc biệt là loại chất thải rắn độc hại khó phân hủy vi sinh như các chất gây ăn mòn, dễ cháy nổ, có độc tính cao, ...

b) Ô nhiễm đất do chất thải nông nghiệp

Để tăng năng suất và phòng tránh dịch bệnh cho cây trồng, con người đã sử dụng nhiều loại phân bón hóa học và các loại thuốc bảo vệ thực vật cho nông nghiệp. Trong quá trình sử dụng các chất dư thừa hoặc không được cây trồng hấp thụ đã ảnh hưởng tới chất lượng đất và gây ô nhiễm đất.

- Ô nhiễm do phân bón hóa học

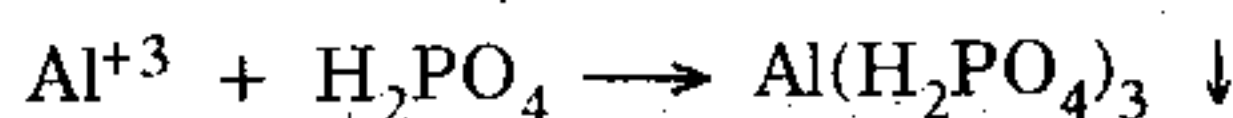
Ở Việt Nam đã sử dụng nhiều loại phân bón hóa học từ những năm đầu thập kỷ 60 khi nhà máy supe lân và phân lân nung chảy bắt đầu hoạt động. Một số kết quả điều tra cho thấy lượng phân bón hóa học sử dụng ở Việt Nam trung bình là 62,7 kg/ha vào năm 1985 và 73,5 kg/ha vào năm 1990 (trung bình của thế giới là 95,4 kg/ha vào năm 1990) [13]. Với mức sử dụng như vậy là chưa nhiều, tuy nhiên có một số vùng sản xuất rau thâm canh cao, phân bón hóa học đã bị lạm dụng quá mức, gây mất cân đối dinh dưỡng với cây trồng và giảm chất lượng môi trường đất.

Bảng III.8. Lượng phân bón hóa học sử dụng ở Việt Nam (đơn vị 1000 tấn)

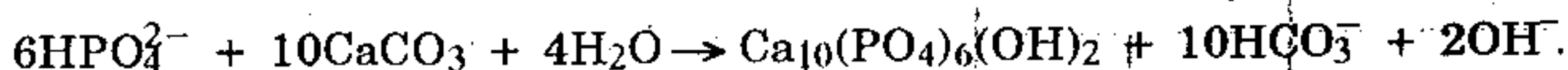
Dạng phân bón	1992	1993	1994
1. Ure $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	1288,7	975,63	1148,7
2. Amôn sunfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	124,1	104,6	38,9
3. NPK	135,0	119,0	89,7
4. DAP	129,64	192,92	123,5
5. Supe lân	305,0	342,0	553,8
6. FMP	100,0	105,0	115,0
7. KCl		55,66	21,59

Nhiều kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng, cây trồng chỉ sử dụng hữu hiệu tối đa 30% lượng phân bón vào đất. Phần còn lại sẽ bị rửa trôi theo nước hoặc nằm lại trên đất gây ô nhiễm môi trường. Ví dụ, phân đạm rất dễ chuyển hóa thành nitrat NO_3^- (xem V.2.2.2). Một phần nitrat được thực vật hấp thụ làm chất dinh dưỡng) nhưng nếu tích lũy quá nhiều nitrat NO_3^- sẽ sinh ra quá trình denitrat (khử nitrat) bởi vi sinh tạo nên nitrit (NO_2^-) là chất sẽ theo dây chuyền thực phẩm đi vào động vật gây ảnh hưởng tới sức khỏe. Mặt khác, các anion NO_3^- và NO_2^- ít bị hấp phụ trong đất (vì hầu hết các keo trong đất là keo âm), sẽ đi vào nước, gây ô nhiễm nước. Tổ chức y tế thế giới WHO (1992) đã khuyến nghị, hàm lượng NO_3^- trong rau không quá 300 mg/kg rau hay 5 mg/kg cơ thể người. Do chạy theo lợi nhuận, nông dân ở một số vùng đã bón phân đạm không hạn chế làm cho hàm lượng NO_3^- trong một số loại rau quả quá cao: cải bắp 867 mg/kg, carot 190 mg/kg, hành tây 180 mg/kg [13]. Một ví dụ khác có thể nêu lên là vấn đề sử dụng phân supe lân. Trong phân supe lân thường còn khoảng 5% axit H_2SO_4 tự do, khi đi vào môi trường đất sẽ làm giảm độ pH của đất. Mặt khác thành phần của phân supe lân là muối của các axit nên khi hòa tan cũng làm ảnh hưởng tới pH môi trường của đất. Do trong đất có các ion kim loại như Fe^{+3} , Al^{+3} kết hợp với lượng phân bón supe lân dư thừa tạo thành photphat kim loại không tan làm cho đất chai cứng và hủy diệt các vi sinh vật có ích trong đất.

Trong môi trường axit:



Trong môi trường kiềm:



Đối với phân bón hữu cơ tự nhiên (phân chuồng, phân bắc...), ở Việt Nam thường ít được ủ đúng kỹ thuật và bón đúng liều lượng nên dễ gây ô nhiễm môi trường đất, gây hại cho động vật và người. Bởi vì trong phân bón này có chứa nhiều giun sán, trứng giun, sâu bọ, vi trùng và các mầm bệnh dễ lây lan. Khi bón vào đất chúng có điều kiện phát triển làm ô nhiễm môi trường sinh thái qua lan truyền trong nước mặt hoặc bốc hơi trong không khí. Mặt khác, lạm dụng quá nhiều phân hữu cơ trong điều kiện yếm khí sẽ làm tăng quá trình khử, sinh ra các chất ô nhiễm như H_2S , CH_4 và tạo mùi khó chịu, làm giảm pH của đất.

Ô nhiễm do thuốc bảo vệ thực vật

Thuốc bảo vệ thực vật hay thuốc trừ sâu bọ có hại là các hợp chất hóa học được chế tạo để diệt trừ sinh vật gây hại cho cây trồng. Hiện nay, chủng loại thuốc bảo vệ thực vật được sử dụng rất đa dạng trên thế giới cũng như ở Việt Nam, nhưng chủ yếu vẫn là các nhóm photpho hữu cơ, các nhóm clo hữu cơ, nhóm cacbamat và clorophenoxy axit (là chất diệt cỏ) (xem IV.2.2.2).

Ở Việt Nam, thuốc bảo vệ thực vật đã được sử dụng từ lâu, đặc biệt trong những năm gần đây đã tăng đáng kể về mặt khối lượng và chủng loại. Vào những năm cuối thập kỷ 80, số lượng thuốc bảo vệ thực vật được sử dụng là 10.000 tấn/năm, đầu thập kỷ 90 đã tăng gấp hơn 2 lần (21.600 tấn/năm, năm 1990) và tăng gấp 3 lần (33.000 tấn/năm, năm 1995) [13]. Bảng III-9 cho biết số lượng thuốc bảo vệ thực vật được sử dụng ở Việt Nam.

Do bản chất của thuốc bảo vệ thực vật là những chất hóa học tiêu diệt sâu bệnh, nên dù ít hay nhiều khi vào môi trường đất cũng gây ô nhiễm môi trường sinh thái đất.

Nhiều thuốc bảo vệ thực vật có thể tồn lưu lâu dài trong đất (ví dụ DDT và các chất clo hữu cơ, sau khi vào môi trường, nó sẽ tồn tại ở các dạng cấu trúc sinh hóa khác nhau hoặc các dạng hợp chất liên kết trong môi trường, mà những hợp chất mới thường có độc tính hơn hẳn, xâm nhập vào cây trồng và tích lũy ở quả, hạt, củ (biologicalmanification) sau đó theo dây chuyền thực phẩm đi vào gây hại cho người, vật (ung thư, quái thai, đột biến gen v.v...).

Bảng III-9. Số lượng thuốc BVTV được sử dụng ở Việt Nam từ 1990-1995

Nhóm thuốc	Số lượng sử dụng (tấn) qua các năm							
	1990		1992		1993		1995	
	Số lượng	%	Số lượng	%	Số lượng	%	Số lượng	%
Tổng số	21.600	100	24.415	100	25.600	100	33.000	100
Thuốc trừ sâu	17.590	82,20	18.100	74,13	17.700	69,15	20.500	68,33
Thuốc trừ bệnh	2.700	12,60	2.800	11,50	3.800	14,84	5.650	15,50
Thuốc diệt cỏ	520	3,30	2.600	10,5	3.050	11,91	4.500	11,70
Thuốc khác*	410	1,90	915	3,75	1050	4,10	2.350	4,50

(*)- Thuốc diệt chuột, thuốc khử trùng

Khi các thuốc bảo vệ thực vật (chủ yếu là nhóm lân hữu cơ) xâm nhập vào môi trường đất làm cho tính chất cơ lý của đất giảm sút (đất cứng), cũng giống như tác hại của phân bón hóa học dư thừa trong đất.

Do khả năng diệt khuẩn cao nên thuốc bảo vệ thực vật đồng thời cũng diệt nhiều vi sinh vật có lợi trong đất, làm hoạt tính sinh học trong đất giảm.

Hiện nay để hạn chế sử dụng các loại thuốc trừ sâu, diệt cỏ mà vẫn tăng cường bảo vệ thực vật. Ở Việt Nam đã nghiên cứu và đưa vào sản xuất nhiều loại thuốc trừ sâu thảo mộc (từ hạt củ đậu, cây xoan, cây ruốc cá và cây thuốc lá), một số chế phẩm từ nấm cũng có khả năng diệt trừ sâu bọ.

c) Ô nhiễm do chất thải đô thị

Chất thải rắn đô thị cũng là một nguyên nhân gây ô nhiễm môi trường đất nếu không được quản lý thu gom và kiểm soát đúng qui trình kỹ thuật.

Chất thải rắn đô thị rất phức tạp, nó bao gồm các loại thức ăn thừa, rác thải nhà bếp, làm vườn, đồ dùng hỏng, gỗ, thủy tinh, nhựa, các loại giấy thải, các loại rác đường phố bụi, bùn, lá cây...

Ở các thành phố lớn, chất thải rắn sinh hoạt được thu gom, tập trung, phân loại và xử lý. Sau khi phân loại có thể tái sử dụng hoặc xử lý rác thải đô thị để chế biến phân hữu cơ, hoặc đốt chôn. Cuối cùng vẫn là chôn lấp và ảnh hưởng tới môi trường đất.

Ô nhiễm môi trường đất tại các bãi chôn lấp có thể do mùi hôi thối sinh ra do phân hủy rác làm ảnh hưởng tới sinh vật trong đất, giảm lượng oxy trong đất.

- Các chất độc hại sản phẩm của quá trình lên men khuếch tán, thấm và ở lại trong đất.

- Nước rỉ từ các hầm ủ và bãi chôn lấp có tải lượng ô nhiễm chất hữu cơ rất cao (thông qua chỉ số BOD và COD) cũng như các kim loại nặng như Cu, Zn, Pb, Al, Fe, Cd, Hg và cả các chất như P, N,... cũng cao. Nước rỉ này sẽ ngấm xuống đất gây ô nhiễm đất và nước ngầm.

Ô nhiễm môi trường đất còn có thể do bùn cống rãnh của hệ thống thoát nước của thành phố mà thành phần các chất hữu cơ, vô cơ, kim loại tạo nên các hỗn hợp các phức chất và đơn chất khó phân hủy.

d) Ô nhiễm đất do dầu mỏ

Ô nhiễm dầu là một dạng mới xuất hiện ở Việt Nam từ những năm 1980. Ô nhiễm dầu không chỉ ảnh hưởng tới môi trường nước (biển, sông) (xem IV.2.2.2d), mà còn ảnh hưởng tới môi trường đất. Tác hại của dầu lên môi trường đất biểu hiện ở các mặt sau:

- Khi trên bề mặt đất có một lớp dầu mỏng (dù chỉ 0,2 đến 0,5 mm) thì cũng cản trở quá trình trao đổi chất của các sinh vật trong đất (vi sinh vật, động thực vật), đất thiếu oxy do không tiếp xúc với không khí, các sinh vật trong đất sẽ chết dần.

- Khi dầu thấm dần vào trong lòng đất, sẽ chiếm chỗ các mao quản và phi mao quản, đẩy nước và không khí ra ngoài làm môi trường đất bị giảm thiếu không khí và nước, ảnh hưởng tới tính chất của đất và hệ sinh thái trong đất.

- Khi dầu xâm nhập vào đất, chúng làm thay đổi cấu trúc, đặc tính lý học và hóa học của đất, chúng biến các hạt keo thành "trơ", không có khả năng hấp phụ và trao đổi nữa, làm cho vai trò đệm, tính oxy hóa, tính dẫn điện, dẫn nhiệt của môi trường đất thay đổi mạnh, giảm tính dẻo và tính dính.

- Dầu thấm qua đất đến mạch nước ngầm làm ô nhiễm nguồn nước ngầm.

- Dầu là những hợp chất cao phân tử có thể tiêu diệt trực tiếp hầu hết các thực vật, động vật, sinh vật trong đất (trừ một số sinh vật có thể phân giải được dầu như *Corynebacterium*, *Pseudomonas*, nấm đơn bào *Candida*).

Tác hại của dầu đối với môi trường đất rất lớn, nó có thể biến đất thành đất chết.

e) Ô nhiễm đất do các chất độc hóa học khác

Có rất nhiều các chất độc hóa học được sử dụng trong chiến tranh, trong công nghiệp và nông nghiệp, các chất thải nguy hiểm cũng đi vào môi trường đất và gây ô nhiễm đất.

Các loại axit đổ bừa bãi, thấm xuống đất làm giảm độ pH của đất, tiêu diệt vi sinh vật trong đất, thay đổi tính chất của đất làm đất "chết".

Các loại muối của kim loại nặng, có trong nước thải công nghiệp hoặc nước thải và bùn cống rãnh của hệ thống thoát nước đô thị cũng chảy qua đất, thấm vào và gây ô nhiễm môi trường đất. Ví dụ như cadmi có nhiều trong bùn cống rãnh của nước thải đô thị khi thấm vào đất có thể gây ô nhiễm đất và theo dây chuyền thực phẩm đi vào gây độc cho người. Ví dụ, ở Nhật Bản năm 1950 đã phải thiêu hủy một số lượng lớn lúa mì vì trong hạt chứa nhiều Cd. Bởi vì lúa đó được trồng trong cánh đồng có tưới nước thải của quá trình tuyển quặng thiếc gần đó mà trong quặng này chứa nhiều hợp chất Cd và Zn.

Cũng tương tự, nhôm là kim loại có hàm lượng cao nhất trong bùn rãnh. ở điều kiện thích hợp, $pH < 6$, nhôm trở nên linh động trong đất và theo dây chuyền thực phẩm vào động vật và người phá hoại tế bào não của con người.

Đối với dioxin và furan (xem IV.2.2.2) và các dẫn xuất của chúng là những chất rất bền trong môi trường, tồn tại trong đất rất lâu và tích tụ trong động vật và người.

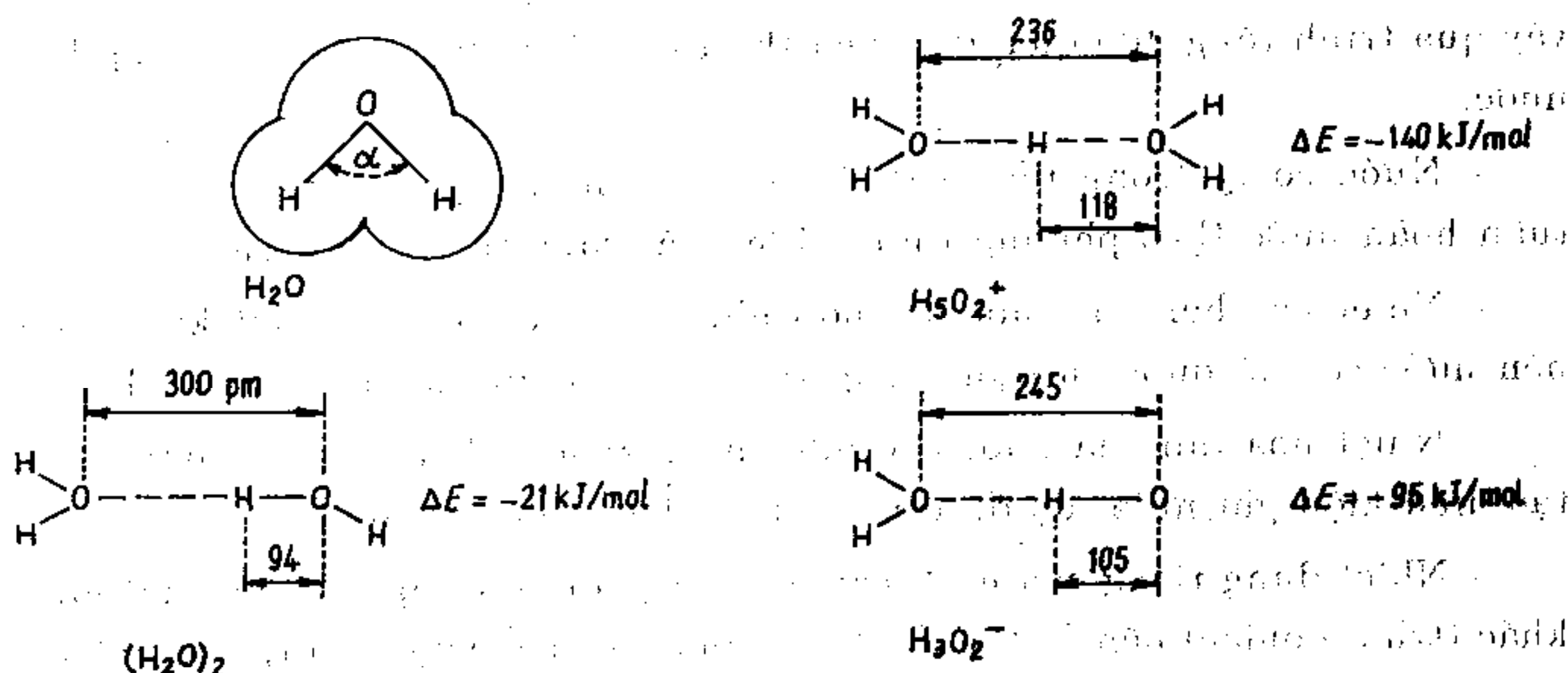
Sau hơn 20 năm chiến tranh ở Việt Nam kết thúc, người ta vẫn thấy dioxin còn tồn đọng trong môi trường đất và nước. Dioxin tồn đọng lại, quện chặt vào đất, vào trầm tích ở sông gây nhiễm độc cho động vật khi tiếp xúc với chúng. Khi rải các chất diệt cỏ 2,4-D (2,4-diclorophenoxyacetic) và 2,4,5-T (2,4,5-tricloro phenoxyacetic axit) lên các vùng đất đã gây ra những hậu quả như làm thúc đẩy nhanh quá trình phân hủy lớp đất màu mỡ trên bề mặt (các chất dinh dưỡng bị rửa trôi do không được rừng cây che phủ), tăng nguy cơ đất bị xói mòn, làm thay đổi thành phần thổ nhưỡng của đất. Kết quả là sự phục hồi của thảm thực vật và động vật trong khu vực bị ô nhiễm sẽ diễn ra chậm chạp và bị biến đổi mạnh mẽ, dẫn đến phá hủy cân bằng sinh thái của môi trường đất [11]. Tuy nhiên, khi nhiệt độ và độ ẩm môi trường cao, các chất diệt cỏ sẽ nhanh chóng mất tác dụng và người ta đã chứng minh được rằng, các chất diệt cỏ trên phải được sử dụng liên tiếp không ngớt với hàm lượng lớn mới gây hậu quả lâu dài với môi trường đất.

Hóa học của thủy quyển

IV.1. NƯỚC VÀ VÒNG TUẦN HOÀN CỦA NƯỚC

IV.1.1. Hóa học của nước

Nước có công thức hóa học là H_2O , trong phân tử nước có hai nguyên tử hydro và một nguyên tử oxy. Các phân tử nước thường không tồn tại riêng rẽ mà tạo thành từng nhóm phân tử như trình bày dưới đây:



Nước có thể tồn tại ở thể rắn, thể lỏng hoặc thể hơi. Ở áp suất khí quyển 1 at, nước đông đặc ở 0°C , sôi ở 100°C . Ở nhiệt độ thường nước tồn tại ở thể lỏng. Phân tử nước có mômen lưỡng cực cao, hằng số điện môi cao, tỷ trọng 1kg/l , nhiệt dung riêng $1\text{cal/g}^\circ\text{C}$, nhiệt bay hơi cao (540 cal/g), sức căng bề mặt của nước bằng 73 dyn/cm^3 và độ nhớt bằng $0,01 \text{ poise}$ ở 20°C .

Nước có những tính chất đặc biệt như sau:

- Nước sôi ở 100°C , trong khi đó các phân tử có cấu trúc tương tự lại có nhiệt độ sôi khác xa nhiệt độ sôi của nước. Thí dụ, H_2S sôi ở $-60,75^\circ\text{C}$; H_2Se sôi ở $-41,5^\circ\text{C}$ còn H_2T sôi ở $-1,8^\circ\text{C}$.

- Nước có khả năng hòa tan một số chất rắn, nó là dung dịch điện ly với các anion, cation và các chất không điện ly có cực có thể hòa tan trong nước với nồng độ cao. Khi nồng độ chất tan càng lớn thì nhiệt độ sôi của dung dịch càng cao và nhiệt độ đóng băng càng thấp.

Độ hòa tan của khí trong nước phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất. Thường độ hòa tan của khí tăng khi nhiệt độ giảm và áp suất tăng. Giá trị của các thông số hòa tan có thể xác định theo định luật Henry :

$$P_i = H \cdot a_i$$

H- hằng số Henry
 P_i - áp suất riêng phần chất i
 a_i - nồng độ chất i trong chất lỏng

- Sức căng bề mặt của nước lớn hơn sức căng bề mặt của nhiều chất lỏng khác, tính chất này giúp ta kiểm tra các yếu tố về mặt vật lý, điều chỉnh giọt và hiện tượng bề mặt.

- Nước không có màu, trong suốt, cho ánh sáng và sóng dài đi qua, như vậy quá trình tổng hợp quang học có thể thực hiện được ở độ sâu trong lớp nước.

- Nước có tỷ trọng tối đa ở 4°C do vậy mà băng nổi trên mặt nước, tuần hoàn nước theo phương thẳng đứng và giảm hiện tượng phân tầng.

- Nhiệt bay hơi của nước lớn hơn nhiệt bay hơi của các chất khác, cho nên nước có thể được sử dụng rộng rãi trong các quá trình truyền nhiệt.

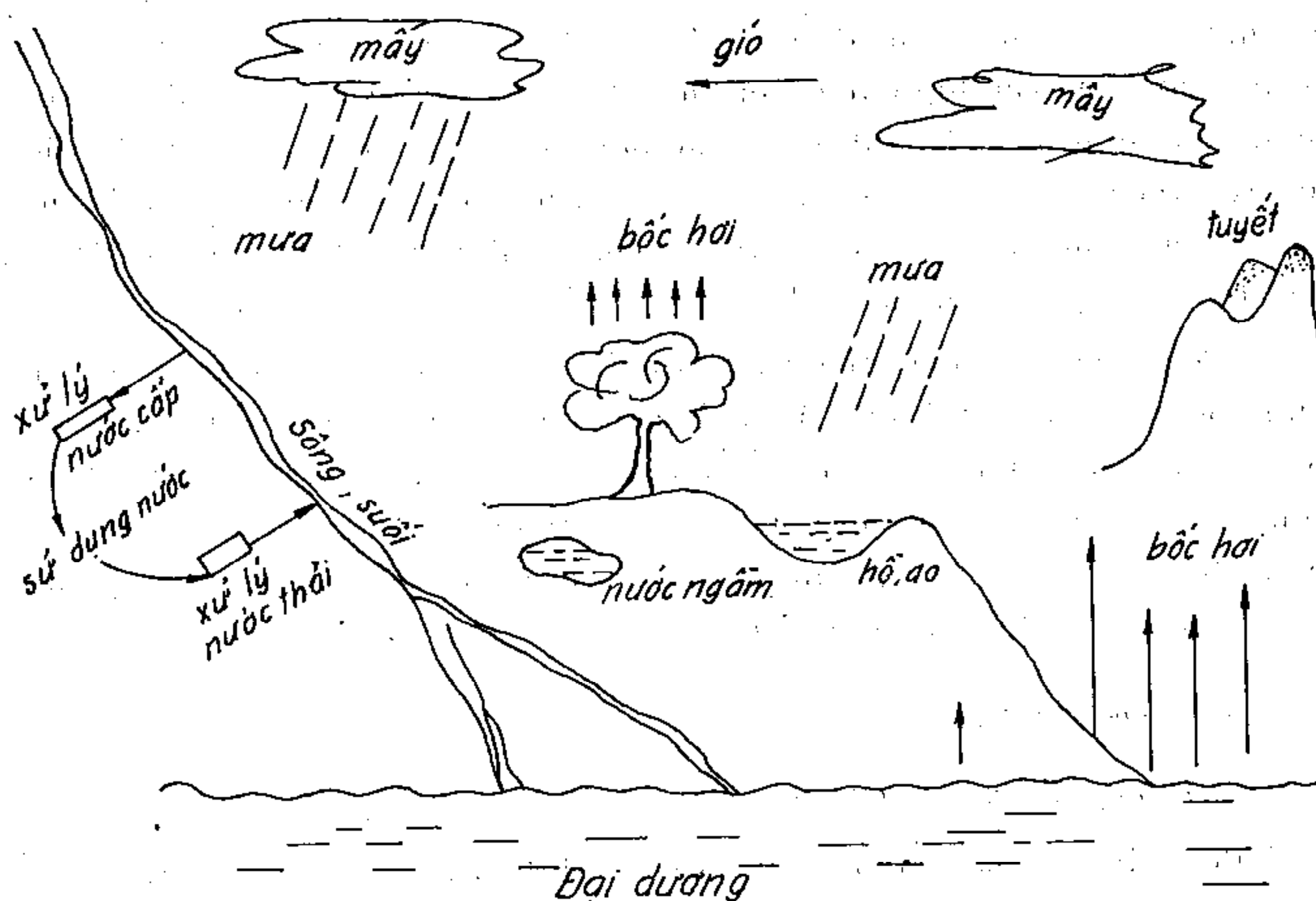
- Nhiệt hòa tan của nước cao hơn các chất lỏng khác (trừ amôniac) và tạo điều kiện giữ nhiệt độ ổn định ở điểm kết tinh của nước

- Nhiệt dung riêng của nước cao hơn nhiệt dung riêng của các chất lỏng khác (trừ amôniac) nên có thể ổn định nhiệt độ ở các vùng địa lý khác nhau.

Khoảng 3/4 bề mặt Trái đất được che phủ bởi nước nhưng nếu phân loại nước theo độ muối tan thì ta có nước biển (ở các đại dương), nước lợ (ở các cửa sông và ven biển) và nước ngọt (ở sông ngòi, ao hồ...). Sự khác biệt về hàm lượng muối trong nước ảnh hưởng mạnh tới các quá trình sinh học và hóa học xảy ra trong nước.

IV.1.2. Vòng tuần hoàn của nước trong môi trường

Lịch sử phát triển nền văn minh nhân loại đã chứng minh sự gắn bó chặt chẽ giữa nước và nhân loại. Một số thành phố và nền văn minh đã biến mất vì thiếu nguồn nước do những thay đổi của khí hậu. Hàng triệu người trên thế giới (đặc biệt ở những nước đang phát triển) đang mất dần đi cuộc sống vì những bệnh lây lan do nước uống, do hạn hán và do bão lụt... Sự hiểu biết về nước là rất cần thiết và là kiến thức cơ sở của hóa



Hình IV-1. Vòng tuần hoàn tự nhiên của nước

học môi trường, nó bao gồm nguồn nước, thành phần, những phản ứng và sự vận chuyển của nước.

Vòng tuần hoàn của nước mô tả quá trình vận động của nước trong tự nhiên.

Khoảng 1/3 năng lượng mặt trời được hấp thụ trên bề mặt Trái đất được sử dụng để vận chuyển vòng tuần hoàn nước - bốc hơi một lượng khổng lồ nước bề mặt từ các đại dương, sông hồ... tạo thành mây. Quá trình thoát hơi nước từ các loài thực vật làm tăng độ ẩm của không khí. Khi gặp lạnh, hơi nước ngưng tụ rơi xuống thành mưa, tuyết và tỏa ra lượng nhiệt đã hấp thụ trong quá trình bay hơi, sưởi ấm bầu khí quyển. Một phần nước mưa thấm qua các lớp đất thành nước ngầm và nước bề mặt đều hướng ra biển để tuần hoàn trở lại. Đó là vòng tuần hoàn tự nhiên của nước (hình IV-1).

Ngoài ra con người sử dụng nước ngầm và nước bề mặt cho nhu cầu sinh hoạt và phát triển, sau đó nước thải được tập trung lại để xử lý rồi thải trả lại vào nguồn nước, vì vậy phần nước này coi như không mất đi. Lượng nước mà con người sử dụng ước tính cho sinh hoạt 2%, tưới tiêu 8%,

công nghiệp 2% và sản xuất điện năng 12%.

Nước ngầm và nước bề mặt có đặc tính khác nhau. Nước ngầm có chứa các muối khoáng hòa tan từ những lớp chất rắn mà nó chảy qua. Trong quá trình thấm qua các lớp đất nó bị khử phần lớn các vi khuẩn sinh ra trong nước thải sinh hoạt. Thành phần các muối hòa tan trong nước có thể thay đổi tùy theo cấu tạo địa chất khác nhau của từng khu vực. Nước bề mặt thường chứa nhiều chất hữu cơ và các chất dinh dưỡng làm thức ăn cho các loài tảo và một số lớn các vi khuẩn.

Nước theo các dòng sông chảy ra biển có các thành phần khác với nước biển. Song do quá trình trao đổi tích cực giữa lớp nước biển sâu và lớp nước bề mặt mà sự sai khác về thành phần chủ yếu chỉ ở xảy ra khu vực cửa sông và có làm ảnh hưởng đôi chút tới thành phần lớp nước bề mặt của biển. Nước theo các dòng sông phần lớn bị ô nhiễm, thải ra ở vùng thềm lục địa gây ô nhiễm vùng ven bờ.

IV.1.3. Nước biển

a. Thành phần của nước biển

Nước biển là sản phẩm của sự kết hợp những khối lượng khổng lồ các axit và bazơ từ những giai đoạn đầu của sự hình thành Trái đất. Các axit HCl, H₂SO₄ và CO₂ sinh ra từ trong lòng Trái đất do sự hoạt động của núi lửa kết hợp với các bazơ sinh ra do quá trình phong hóa các đá thời nguyên thủy tạo thành muối và nước.

Thành phần chủ yếu của nước biển là các anion như Cl⁻, SO₄⁻², CO₃⁻², SiO₃⁻²... và các cation như Na⁺, Ca⁺²... Nồng độ muối trong nước biển lớn hơn nước ngọt 2000 lần. Vì biển và các đại dương thông nhau nên thành phần các chất trong nước biển tương đối đồng nhất. Hàm lượng muối (độ mặn) có thể khác biệt nhiều nhưng tỷ lệ về những thành phần chính thì hầu như không đổi.

Trong nước biển ngoài H₂ và O₂ ra thì Na, Cl, Mg chiếm 90%; K, Ca, S (dưới dạng SO₄⁻²) chiếm 3%; các chất còn lại chiếm 7% tổng lượng các chất.

Ở Đại tây dương tỉ lệ Na/Cl = 0,55-0,56, ở Thái bình dương và Địa trung hải tỉ lệ Mg/Cl = 0,06-0,07 và K/Cl = 0,02.

Đại dương là nơi lắng đọng cuối cùng của nhiều vật thể, sản phẩm của nhiều quá trình hóa địa cũng như các chất thải do hoạt động của con người thải vào. Đại dương chấp nhận quá trình tuần hoàn lại từ những lục địa, sự hòa tan và bay hơi của các chất trong khí quyển. Đại dương là môi trường

sống quan trọng của nhiều sinh vật trên Trái đất.

Diễn đạt theo ngôn ngữ hóa học thì "nước biển là dung dịch của 0,5 mol NaCl, 0,05 mol MgSO_4 và vi lượng của tất cả các nguyên tố có mặt trong toàn cầu".

Thành phần của nước biển với các dạng cơ bản có thể thấy ở bảng IV.1.

Bảng IV.1. Thành phần chủ yếu của nước biển [8]

Nguyên tố	Hàm lượng; g/m ³	Dạng phổ biến	Thời gian lưu; năm
Li	0,17	Li^+	$2 \cdot 10^6$
Na	$10,5 \cdot 10^3$	Na^+	$7 \cdot 10^7$
K	380	K^+	$7 \cdot 10^6$
Rb	0,12	Rb^+	$4 \cdot 10^6$
Cs	0,0005	Cs^+	$6 \cdot 10^5$
Be	0,00005		
Mg	1270	Mg^{2+} , $[\text{MgSO}_4]$	$1 \cdot 10^7$
Ca	400	Ca^+ , CaSO_4	$1 \cdot 10^7$
Sr	8	Sr^{+2} , SrSO_4	
Ba	0,03	Ba^{+2} , BaSO_4	
B	20	B(OH)_3 , $[\text{B(OH)}_4]^-$	$1 \cdot 10^7$
Al	0,01	$[\text{Al(OH)}_4]^-$	$1 \cdot 10^2$
Ga	0,0005		
In	0,02		
Tl	0,00001		
C	28	HCO_3^- , CO_2 , CO_3^{2-}	
Si	3	Si(OH)_4 , $\text{Si(OH)}_3\text{O}^-$	$2 \cdot 10^4$
Ge	0,0001		
Sn	0,003		
Pb	0,003	Pb^{2+} , $[\text{PbSO}_4]$, $[\text{Pb(CO}_3)_2]^{2-}$	$4 \cdot 10^2$
N	0,6	NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , N_2	
P	0,07	HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , MgPO_4	$2 \cdot 10^5$
As	0,003		
Sb	0,0005		
Bi	0,0002		
S	2460	SO_4^{2-} , $[\text{MgSO}_4]$, NaSO_4^-	

Se	0,004		
Te	0,0001		
F	13,	F^- , MgF^+	5.10^5
Cl	18980,	Cl^-	1.10^8
Br	65	Br^-	1.10^8
I	0,06	I^- , IO_3^-	4.10^5
He	0,00001		
Ne	0,0003		
Ar	0,6	dạng nguyên tố	
Kr	0,0003		
Xe	0,0001		
Fe	0,01	$Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_4^-$	2.10^2
Zn	0,01	Zn^{2+} , $ZnOH^+$, $[ZnSO_4]$	2.10^4
Mo	0,01	MoO_4^{2-}	2.10^5
Cu	0,003	Cu^{2+} , $CuOH^+$, $[CuSO_4]$	2.10^4
U	0,003	$[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$	
V	0,002		
Mn	0,002	Mn^{2+} , $[MnSO_4]$	1.10^4
Ti	0,001		
Th	0,0007		
Co	0,0005		
Ni	0,0005		
Ce	0,0004		
Ag	0,0003		
Cd	0,0001	Cd^{2+} , $CdCl^+$	
W	0,0001		
Cr	0,00005		
Hg	0,00003	$HgCl_3^-$, $HgCl_4^{2-}$	8.10^4

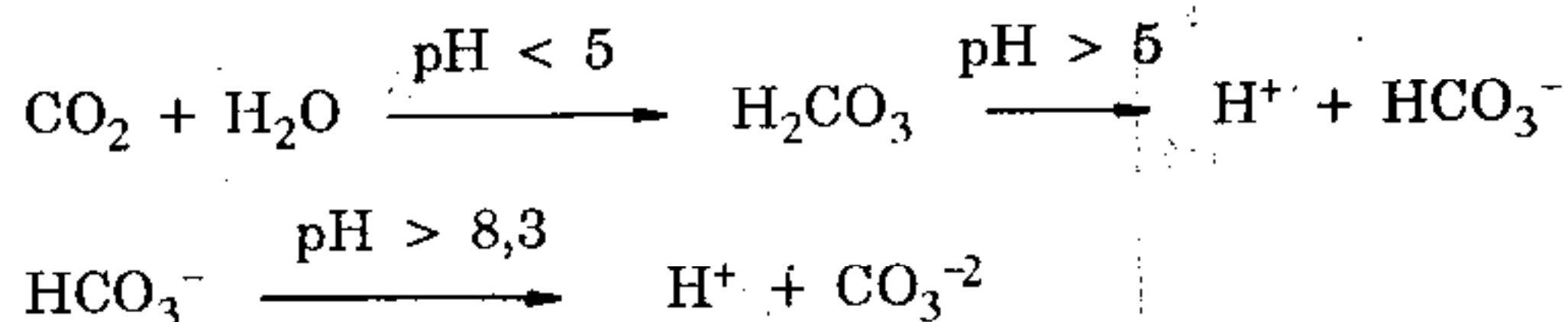
b. Cân bằng trong nước biển

Người ta ước đoán rằng trong khoảng 500 triệu năm, đại dương đã trải qua 0,5 triệu lần quay vòng, nghĩa là chu kỳ 1 vòng quay là 1000 năm và do đó pha lỏng đã bị xáo trộn mạnh.

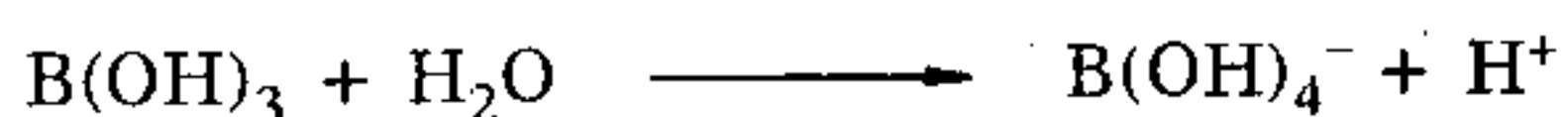
Cân bằng nước biển rất phức tạp vì đó là hỗn hợp của một hệ thống các nguyên tố với những thông số độc đáo như: nhiệt độ trung bình: $5^\circ C$ ($0-30^\circ C$); áp suất trung bình: 200 at (1 at ở bề mặt và 1000 at ở dưới đáy).

Độ pH trong nước biển dao động ổn định trong khoảng $8,1 \pm 0,2$ có thể được giải thích như sau:

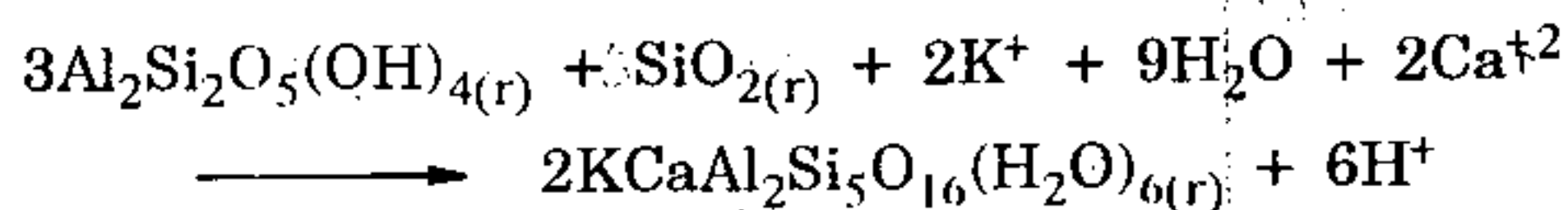
1) Do có sự tồn tại của hệ $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$ qua các quá trình phản ứng sau:



2) Do có sự tồn tại của hệ $\text{B(OH)}_3 - \text{B(OH)}_4^-$ theo phản ứng:



3) Do có sự tồn tại của hệ rắn trầm tích dưới đáy biển, các cation hòa tan tác dụng với silicat trong chất lắng cặn của biển:



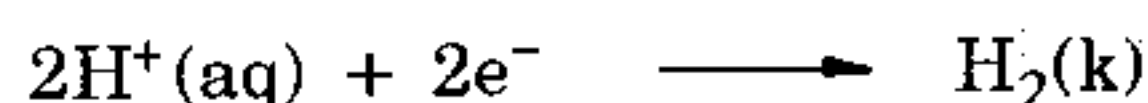
Sự tồn tại của các hệ trên chính là yếu tố đệm chủ yếu trong nước biển.

Độ pE trong nước biển dao động trong khoảng $12,5 \pm 0,2$.

Độ pE được định nghĩa là logarit âm của hoạt độ điện tử trong dung dịch nước:

$$\text{pE} = \log (a_{e^-})$$

Về mặt nhiệt động học dựa trên phản ứng



Năng lượng tự do đối với phản ứng này thực chất bằng không khi tất cả các thành phần tham gia phản ứng đều ở trạng thái hoạt hóa.

Phản ứng này quan trọng ở chỗ nó tạo nên cơ sở đối với năng lượng tự do tạo thành tất cả các ion trong dung dịch nước cũng như xác định sự thay đổi năng lượng tự do đối với quá trình khử trong nước.

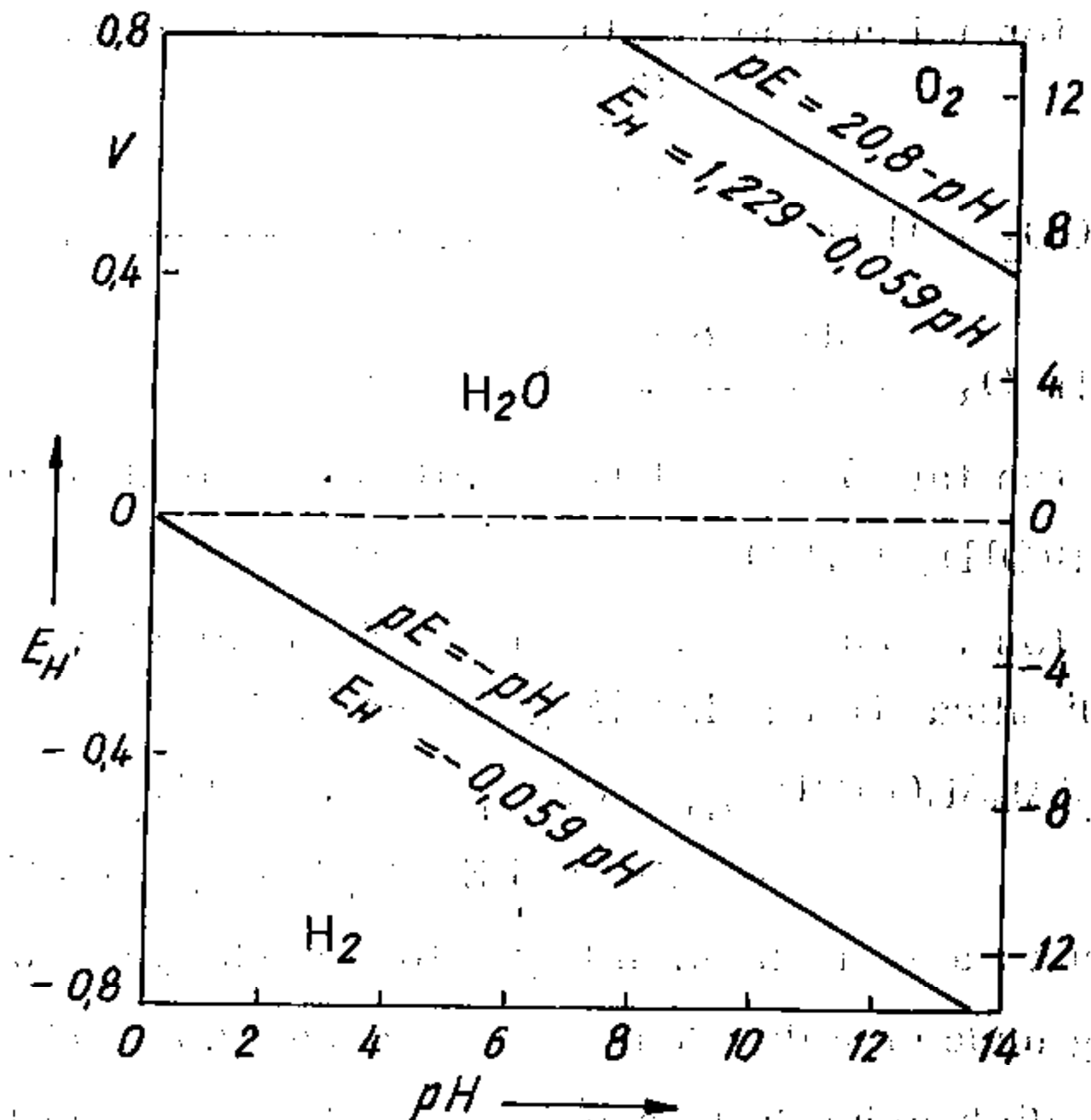
pE khó xác định hơn là pH. Ở 25°C trong nước nguyên chất $a_{\text{H}^+} = 10^{-7}$ ta có $\text{pH} = 7$ (cường độ ion = 0) nhưng $a_{e^-} = 1,0$ và $\text{pE} = 0$ khi H^+ cân bằng với H_2 ở áp suất = 1 at

Nếu mức hoạt tính điện tử tăng 10 lần, nghĩa là $a_e = 10$ thì $\text{pE} = -1,0$.

Cũng cần phải lưu ý rằng: pE không phải là logarit âm của thế điện cực mà là logarit âm của hoạt tính điện tử.

Quan hệ giữa pE, thế điện cực E_H và pH được trình bày ở hình IV-2, trong đó có chỉ rõ phạm vi bền vững của nước trước khả năng bị khử thành H_2 (khi áp suất riêng phần của hydro bằng áp suất bên ngoài) hoặc bị oxy

hóa thành O_2 (khi áp suất riêng phần của oxy bằng áp suất bên ngoài) ở nhiệt độ bình thường. Ta thấy:



Hình IV-2. Sự phụ thuộc pE vào thế năng E_H và pH

- Tại đường giới hạn H_2/H_2O :

$$E = 0 - 0,059 \text{ pH} \quad \text{hoặc} \quad pE = -pH$$

- Tại đường giới hạn H_2O/O_2 :

$$E = 1,229 - 0,059 \text{ pH} \quad \text{hoặc} \quad pE = 20,8 - pH$$

Đây là đặc điểm rất cơ bản của nhiều hệ thống khử trong nước, đặc biệt trong nước biển và đặc tính này đã ngăn cản các quá trình tiến tới trạng thái cân bằng.

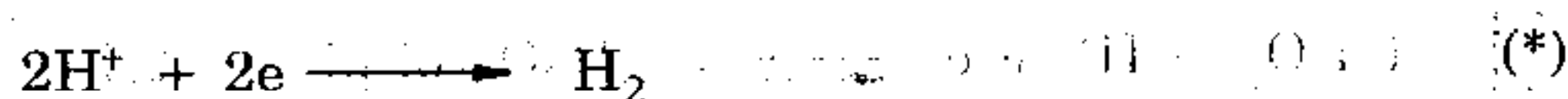
Dưới đây là giá trị pE của một số phản ứng trao đổi điện tử:

Bảng IV.2. Giá trị pE của một số phản ứng trao đổi điện tử [8]

Phản ứng	E_H V	pE
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na_{(s)}$	-2,71	-45,8
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al_{(s)}$	-1,66	-28,1
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn_{(s)}$	-0,76	-12,8
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe_{(s)}$	-0,43	-7,4
$CO_2 + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons HCOOH_{(aq)}$	-0,20	-3,4
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$	± 0	0

$S + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S$	0,14	24
$C + 4e^- + 4H^+ \rightleftharpoons CH_4$	0,14	24
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	0,16	27
$SO_4^{2-} + 2e^- + 4H^+ \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	0,17	29
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$	0,34	5,7
$O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2O_2$	0,68	11,5
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,77	13,0
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_{(l)}$	0,85	14,4
$Fe(OH)_3(s) + e^- + 3H^+ \rightleftharpoons Fe_{(aq)}^{2+} + 3H_2O$	1,01	17,1
$O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightleftharpoons 2H_2O$	1,229	20,8
$MnO_{2(s)} + 2e^- + 4H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1,29	21,8
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,36	23,0

Để xác định pE người ta dựa trên phản ứng khử hydro trong nước dưới đây:



Với hằng số cân bằng nhiệt động K - hằng số này đặc trưng cho quá trình chuyển giao điện tử và biểu thị qua phương trình sau:

$$-RT \ln K = \Delta G = nFE \quad (**)$$

trong đó:

n- số điện tử trao đổi;

F- hằng số Faraday;

E- điện thế điện cực.

Điện thế điện cực này có thể tính theo phương trình Nerst

$$E_H = E_H^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{oxh}}}{\prod a_{\text{khử}}} = E_H^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{oxh}}}{a_{\text{khử}}}$$

Theo định nghĩa : $pE = -\lg a_c$ - và đối với phản ứng (*), ta có:

$$K = \frac{a_{H_2}}{a_{H^+}^2 \cdot a_c^{-2}}$$

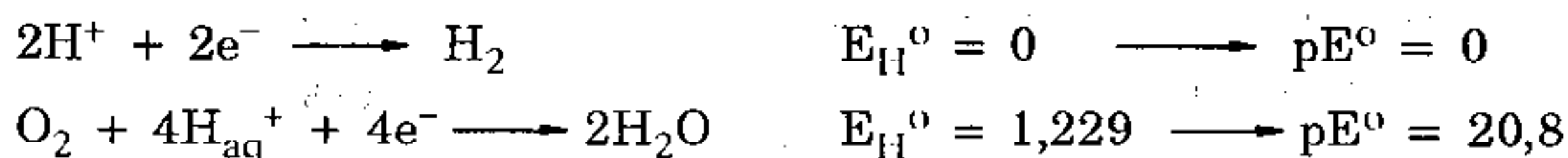
Từ phương trình (**), kết hợp với định nghĩa pE ta có:

$$pE = \frac{F}{2,303RT} E = pE^0 + \frac{1}{n} \lg \frac{a_{H_2}}{a_{H^+}^2}$$

với:
$$pE^0 = \frac{F}{2,303RT} E_H^0$$

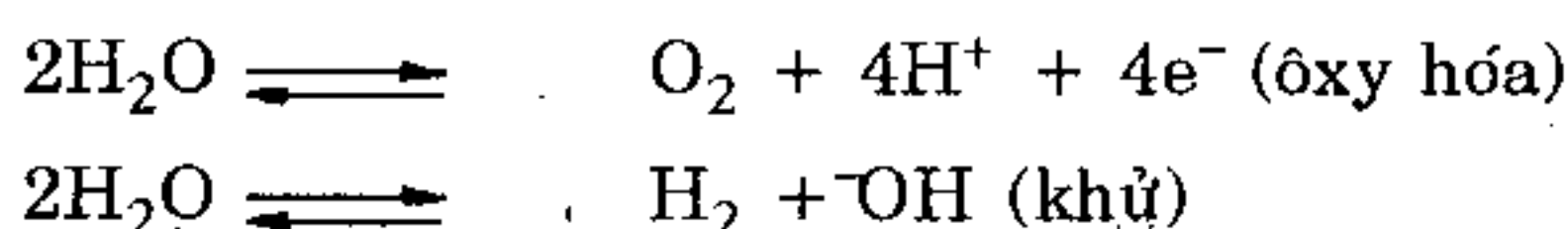
$$\text{Ở } t^{\circ} = 25^{\circ}\text{C} \quad pE^{\circ} = \frac{E_H^{\circ}}{0,059} \quad \text{và} \quad pE = \frac{E_H}{0,059}$$

Vì nước có cả tính ôxy hóa và tính khử, biểu thị qua các phương trình sau:

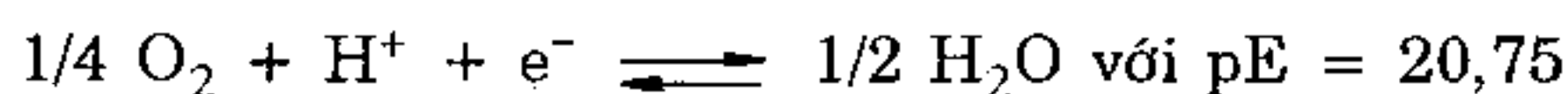


Như vậy ta có thể kết luận rằng, giá trị pE càng nhỏ thì trạng thái khử càng mạnh, hoạt tính điện tử cao. Ngược lại, pE càng cao thì trạng thái ôxy hóa càng mạnh.

Xét trong hệ thống nước tự nhiên, giới hạn của pE trong nước được đưa ra bởi phản ứng sau:



Giới hạn ôxy hóa của độ bền nước được xác định bởi phản ứng:



$$\text{như vậy} \quad pE = pE^{\circ} + \log(O_2^{1/4})(H^{+}) = pE^{\circ} + \log(H^{+})$$

$$\text{hay} \quad pE = pE^{\circ} - pH = 20,75 - pH$$

Trong nước trung hòa $pH = 7$ thì $pE = 13,75$

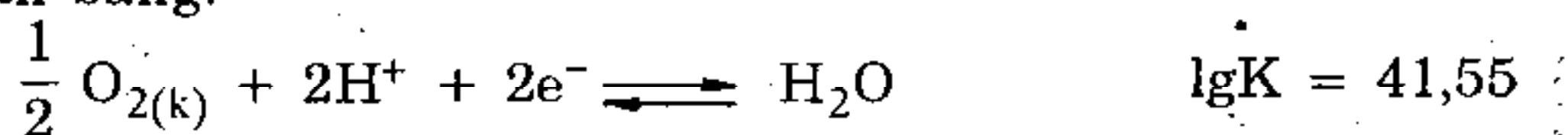
- Trong nước ở điều kiện yếm khí còn có cả CH_4 và CO_2 là sản phẩm của quá trình phân hủy bởi vi sinh. Giả thiết là nước có $pH = 7$ và $p_{CO_2} = p_{CH_4}$ thì $pE = -4,13$ và $p_{O_2} = 10^{-72}$ at.

- Trong nước biển $pH = 8,2$ nên:

$$pE = pE^{\circ} - pH = 20,5 - 8,2 = 12,3$$

Người ta cũng có thể xác định pE trong nước biển theo cách khác:

Dựa vào cân bằng:



$$\text{ta có:} \quad K = \frac{H_2O}{O_2^{1/2}(H^{+})^2.(e^{-})^2}$$

$$\lg K = \lg[H_2O] - \frac{1}{2} \lg[O_2] - 2\lg[H^{+}] - 2\lg[e^{-}]$$

$$= 0,01 + \frac{1}{2} \lg 0,21 + 2pH + 2pE$$

$$41,55 = 0,01 + 0,34 + 2 \times 8,2 + 2pE$$

$$\text{Như vậy: } pE = \frac{1}{2} \times 25 = 12,5.$$

IV.1.4. Nước tự nhiên

IV.1.4.1. Thành phần nước tự nhiên

Nước tự nhiên chiếm 1% tổng lượng nước trên Trái đất, gồm nước ở các sông hồ, nước bề mặt và nước ngầm.

Đặc điểm của loại nước này là phụ thuộc nhiều vào địa phương, địa hình mà nó đi qua. Các nguồn nước tự nhiên không nối liền với nhau nên không có sự hòa trộn để có một thành phần tương tự như nước biển và thành phần của nó lại có thể thay đổi ngay cả trên một dòng sông, dòng chảy.

Thành phần hóa học trung bình của nước sông hồ có thể thấy ở bảng IV.2

Bảng IV.2. Thành phần hóa học trung bình của nước sông hồ [6]

Thành phần	% trọng lượng	Thành phần	% trọng lượng
CO_3^{-2}	35,2	Ca^{+2}	20,4
SO_4^{-2}	12,4	Mg^{+2}	3,4
Cl^-	5,7	Na^+	5,8
SiO_2	11,7	K^+	2,1
NO_3^-	0,9	$(\text{FeAl}_2)\text{O}_3$	2,7

IV.1.4.2. Sự phân lớp của nước bề mặt

Đặc trưng chất lượng nước phụ thuộc nhiều vào các tương tác vật lý, hóa học và sinh học. Chúng có thể biến động do các quá trình biến đổi địa chất, địa hóa thể hiện qua sự lưu thông, vận chuyển, chuyển hóa, tích tụ vật chất và năng lượng, thông qua hoạt động của cơ thể sống và môi trường sống của nó.

Quan sát việc phân bố lớp của một hồ nước ngọt ta thấy chất lượng nước thay đổi theo độ sâu như sau:

a. *Lớp bề mặt* có bề dày từ 50 đến 500 μm . Ở đây xảy ra cân bằng động giữa không khí và nước. Nước ở lớp bề mặt có nhiều tính chất vật lý và hóa học đặc biệt mà hiện nay chưa rõ cơ chế.

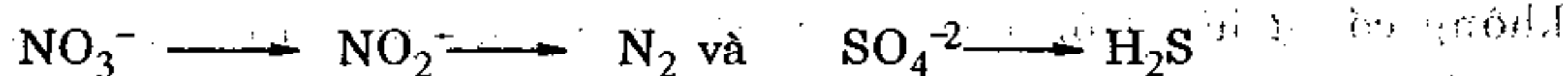
b. *Lớp chính*: tùy theo độ sâu có thể phân chia lớp này theo sự phân bố nhiệt độ:

— *Lớp trên*: chịu ảnh hưởng của tia sáng mặt trời, ở đây xảy ra phản

lớn các hoạt động sinh học.

- Lớp dưới: ít chịu ảnh hưởng của tia sáng mặt trời nên có nhiệt độ thấp hơn.

c. *Lớp đáy*: ở lớp này xảy ra phản ứng trao đổi giữa trầm tích và nước, quá trình sinh học phân hủy các hợp chất hữu cơ để tiêu thụ oxy hòa tan, kết quả là hàm lượng oxy giảm, các vi khuẩn yếm khí tăng và xảy ra các quá trình khử:



Ion kim loại nặng nếu có thể sẽ kết tủa dưới dạng sunfit và lắng xuống đáy.

Bảng IV.3 sau đây trình bày sự phân tầng nhiệt độ trong hồ và các liên kết phản ứng lý, hóa, sinh.

Bảng IV.3. Sự phân tầng nhiệt độ trong hồ và các liên kết phản ứng lý-hóa-sinh

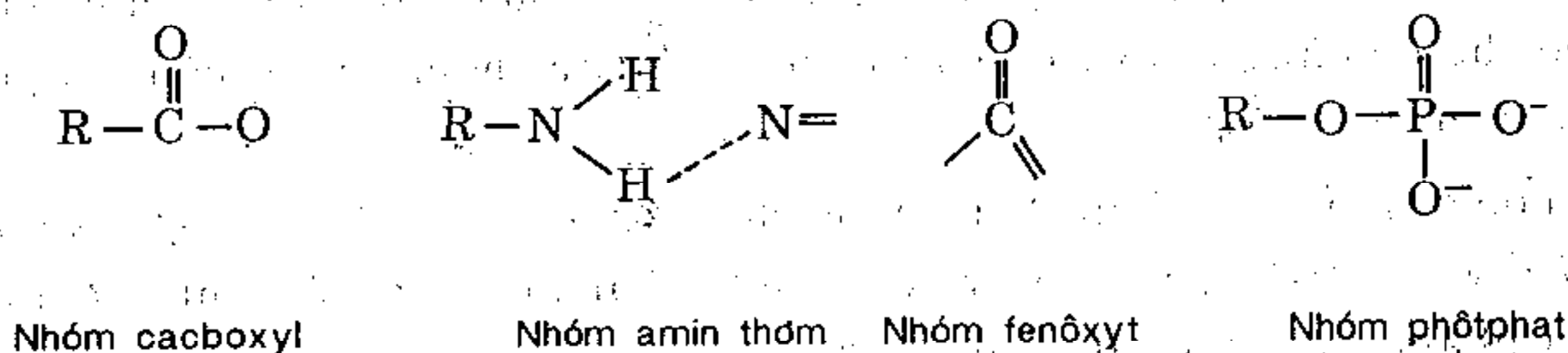
Nhiệt độ	Vùng	Độ sâu, m	Quan sát trạng thái
20°C	Vùng nóng ấm epilimnion	0	Trạng thái hiếu khí, quang hợp, tồn tại các động thực vật phù du, ở bậc cao trong giới sinh vật dưới nước
17°C	Vùng gián đoạn thermocline	12	Nhiệt độ giảm và tạo vùng gián đoạn vật lý
7°C	Vùng lạnh, độ nhớt cao hypolimnion	21	Trạng thái yếm khí $\text{NO}_3^- \longrightarrow \text{NO}_2^- \longrightarrow \text{NH}_3^-$ $\longrightarrow \text{N}_2 \text{ và } \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{H}_2\text{S}$ kết tủa sunfit kim loại, thành phần hữu cơ bậc cao phát triển vi sinh vật hiếm khí
4°C	Vùng lắng	36	Thành phần hữu cơ bậc cao, sunfit kim loại, vi sinh vật hiếm khí- nước tù

IV.1.4.3. Phức chất trong nước

Trong nước tự nhiên có tồn tại nhiều chất có khả năng tham gia tạo phức. Ví dụ, sự dư thừa clo trong nước dẫn tới sự hình thành một số phức chất của clo - các axit humic và những aminôaxit có khả năng tạo phức trong nước tự nhiên, các hợp chất vòng càng cua, các hợp chất như natripolyphosphat ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), natrietylendiaminetetraacetat (EDTA), natri- nitrotriacetat (NTA), natri-citrat... có trong nước thải thải vào hệ

thông nước, có khả năng tạo phức với các ion kim loại như Mg^{+2} , Ca^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} ...

Người ta đã thấy rằng, các phối tử tìm thấy trong nước tự nhiên có chứa một loạt các nhóm hữu cơ có liên kết phối tử với ion kim loại. Thí dụ:



Các kim loại tham gia tạo phức với các nhóm trên như Mg^{+2} , Ca^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Sr^{+2} , Cd^{+2} , Ba^{+2} và các phức này có mặt trong nước tự nhiên.

Ở đây ta quan tâm đến các phức tự nhiên như axit humic là những phức chất quan trọng.

a. Các hợp chất humic (mùn)

Các hợp chất humic được các nhà hóa học phát hiện ra sự tồn tại của chúng trong nước từ những năm 1800 nhưng cấu trúc và đặc tính hóa học của chúng đến nay vẫn còn chưa rõ.

Các hợp chất humic là các hợp chất không suy biến được tạo nên qua sự phân hủy của thực vật. Chúng xuất hiện như là một chất lắng trong đầm lầy hoặc lớp trầm tích của nước hay ở bất cứ nơi nào có nhiều thực vật bị phân hủy.

Các hợp chất humic được phân loại theo độ tan:

Nếu lấy chất mùn chiết với bazơ mạnh rồi cho sản phẩm tan trong axit thì ta có:

- Humin là những sản phẩm gốc thực vật không chiết được.
- Axit humic là sản phẩm kết tủa trong quá trình axit hóa.
- Axit fulvic là những chất hữu cơ còn lại trong dung dịch axit.

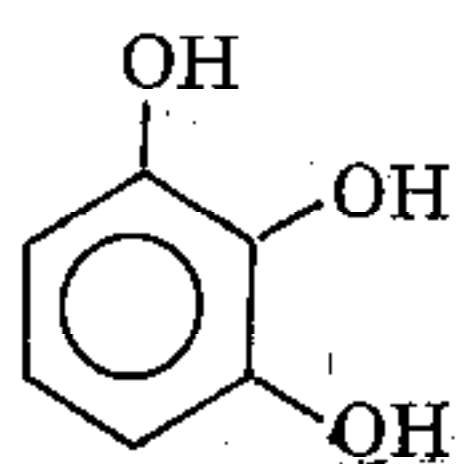
Các hợp chất humic ảnh hưởng rất lớn đến tính chất của nước như: tính bazơ; tính hấp phụ và đặc tính tạo phức.

Ví dụ các axit fulvic có ảnh hưởng tới đặc tính của nước trong khi đó các humin không tan và axit humic tác động đến chất lượng nước thông qua trao đổi cation, các chất hữu cơ... với nước.

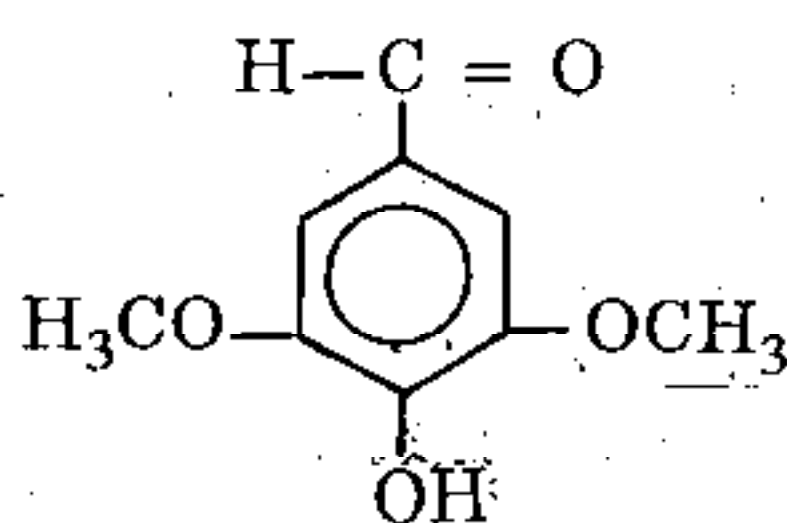
Cho tới nay người ta đã biết được các hợp chất humic là những chất

điện ly có phân tử lượng cao, từ vài trăm (axit fulvic) tới vài vạn (axit humic và humin). Chúng không phải là những phân tử riêng lẻ mà liên kết với nhau (humin, axit humic và axit fulvic). Các hợp chất humic này hình thành một bộ khung cacbon có chứa các gốc thơm, một số nhóm ôxy hoạt động và có thể có cả những nhóm giống prôtêin và cacbua-hydrô. Các thành phần này có thể dễ dàng bị hydro hóa từ các hạt nhân thơm mà lại bền với phản ứng sinh học.

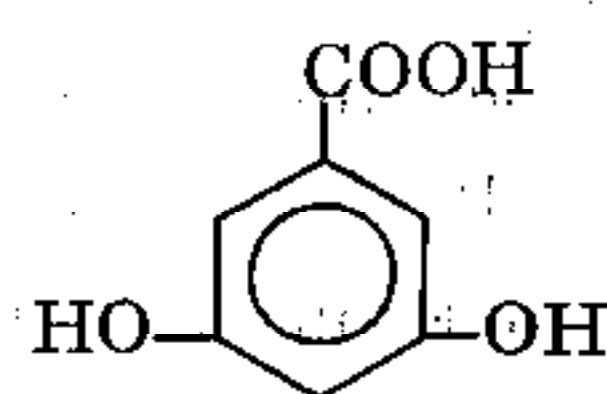
Thông thường các hợp chất humic chứa $45 \div 55\%C$, $35 \div 45\%O$, $3 \div 6\%H$, $1 \div 5\%N$ và $0 \div 1\%S$. Khi phân hủy các hợp chất humic có thể thu được một số sản phẩm phân hủy điển hình như sau:



Catechol

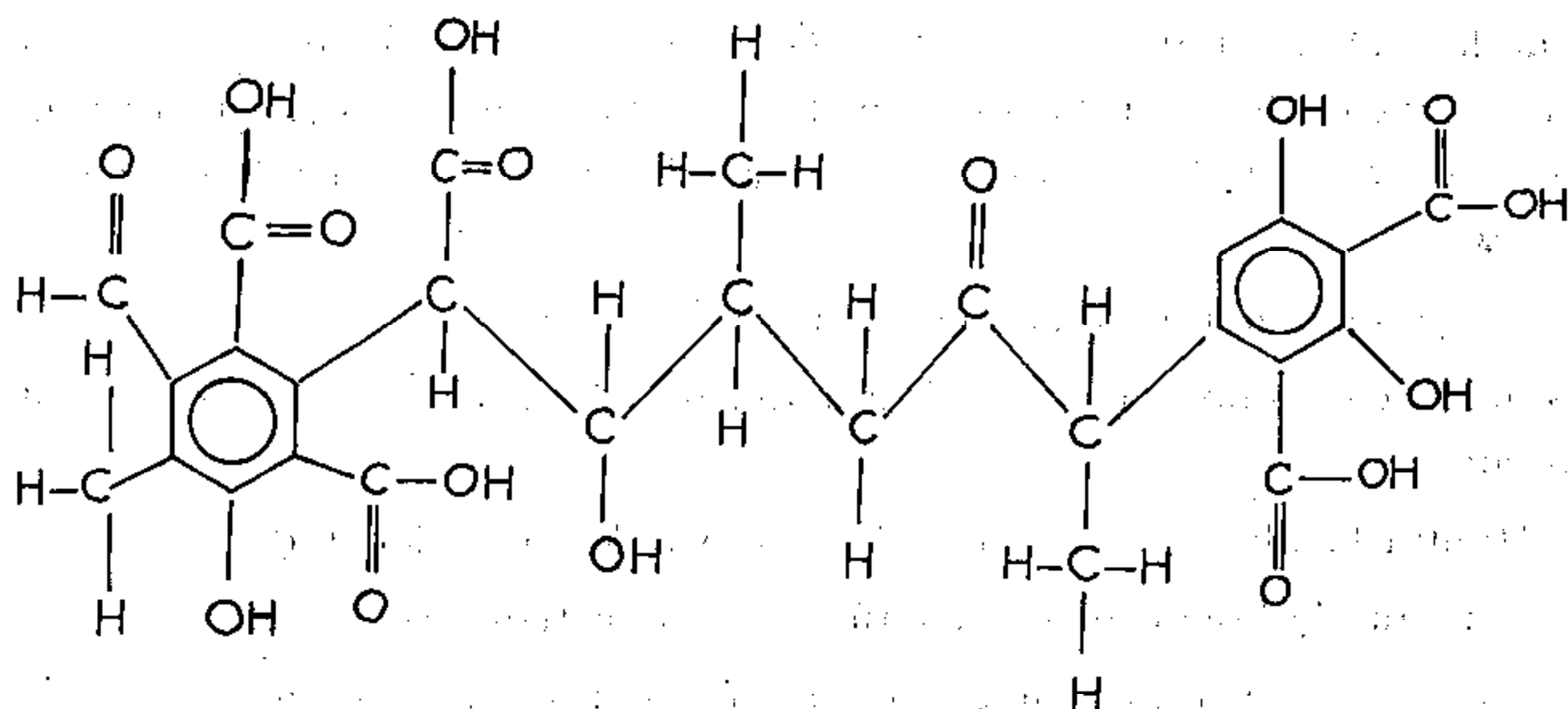


Syring aldehyt



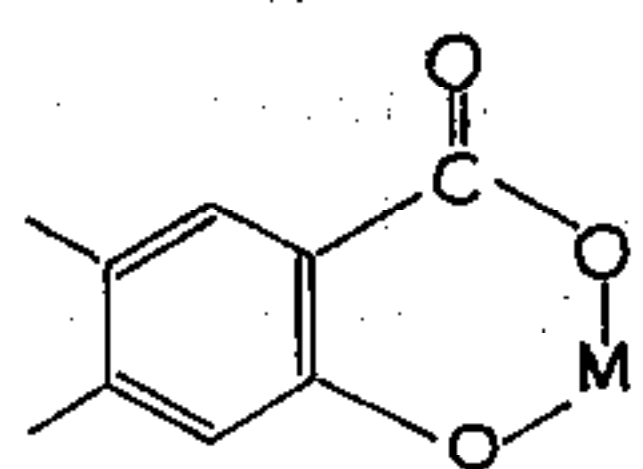
3,5-dihydroxybenzoic axit

Về cấu tạo của axit fulvic (phần tan trong dung dịch axit) có giả thiết cho rằng chúng có cấu tạo như sau:

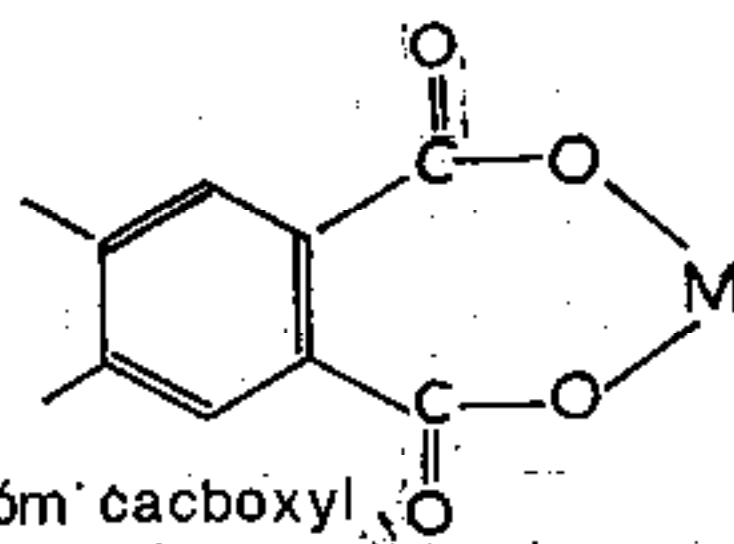


Hợp chất này có trọng lượng phân tử là 666 và có công thức hóa học $C_{20}H_{15}(COOH)_6(OH)_3(CO)_2$.

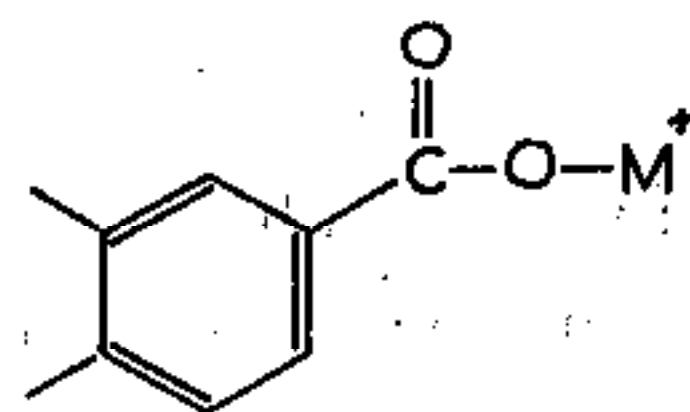
- Các hợp chất humic khi tạo phức với ion kim loại, sẽ tạo nên các nhóm cacboxy và phenol hydroxyl:



Phenolic hydrôxyl



2 nhóm cacboxyl



1 nhóm cacboxyl

- Các hợp chất humic không tan, humin và axit humic trao đổi cation với nước và có khả năng tích lũy (tạo phức) với một số lượng lớn.

b. Các phức chất còn lại

Natrietylendiamintetraaxetat (EDTA), natrinitrotriacetat (NTA) Cl^- , OH^- có thể tạo các phức CdCl^+ , CdCl_2 , CdCl_3^- , B(OH)_4^- hay CN^- , $\text{P}_3\text{O}_1^{5-}$... có thể tạo phức với nhiều kim loại và tạo ra nhiều hình thái hóa học khác nhau. Mỗi hình thái khác nhau của phức kim loại có ảnh hưởng tới tính chất của nước. Thí dụ, các ion Cu^{+2} ở nồng độ thấp (vi lượng) thì rất cần cho dinh dưỡng nhưng nếu ở nồng độ cao chúng là chất gây độc trong nước.

Các phức kim loại còn ảnh hưởng tới thế oxy hóa khử, cân bằng hòa tan, cân bằng sinh học trong nước.

IV.1.4.4. Các chất khí trong nước

Nói chung các chất khí có trong khí quyển đều có mặt trong nước do kết quả của hai quá trình cơ bản là khuếch tán và đối lưu.

Độ hòa tan của các chất khí trong nước phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ và áp suất của môi trường, ngoài ra chúng còn phụ thuộc vào nồng độ muối trong dung dịch, chiều sâu của lớp nước bề mặt và mức độ ô nhiễm của nước. Trong các chất khí có trong nước thì CO_2 và O_2 có ý nghĩa lớn đối với quá trình quang hợp và hô hấp của các sinh vật sống dưới nước.

a. Ôxy trong nước

Ôxy là loại khí ít hòa tan trong nước và không tác dụng với nước về mặt hóa học. Ôxy cần cho quá trình trao đổi chất. Độ hòa tan của ôxy trong nước phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ và áp suất môi trường. Nồng độ bão hòa của ôxy trong nước ở điều kiện xác định được tính theo định luật Henry.

Trong nước ngọt lượng ôxy hòa tan DO (ở điều kiện 0°C và 1 at) bằng 14,6 mg/l và DO (ở 35°C) bằng 7 mg/l, người ta thường lấy DO (ở 25°C , 1at) bằng 8 mg/l.

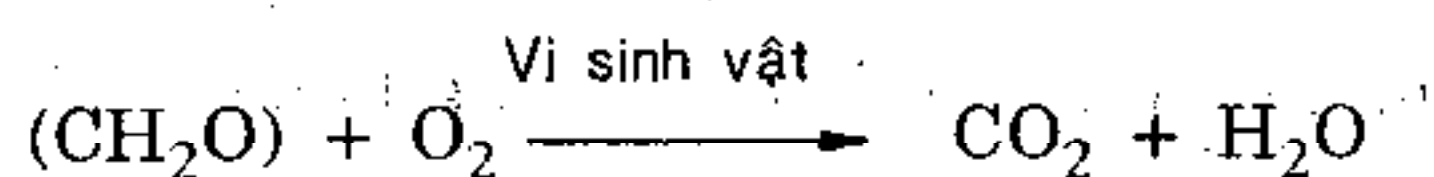
Vào các mùa thu, đồng lượng ôxy hòa tan trong nước nhiều hơn vào các mùa xuân, hệ do nhiệt độ mùa xuân hệ tăng, nồng độ muối tăng, quá trình hô hấp tăng dẫn đến độ ôxy hòa tan giảm.

Ở lớp nước bề mặt, nồng độ oxy hòa tan phụ thuộc vào sự trao đổi của nước với không khí (khuấy, sóng, gió). Ở lớp dưới, nồng độ oxy hòa tan phụ thuộc vào khả năng tiêu thụ oxy của các sinh vật và sự xáo trộn (đối lưu) giữa các lớp nước.

Nói chung nồng độ oxy trong nước giảm dần theo chiều sâu của lớp nước. Nếu nước bị ô nhiễm bởi các chất hữu cơ có khả năng oxy hóa bằng sinh học (chỉ số BOD cao) thì hàm lượng oxy trong nước giảm do bị tiêu thụ bởi hoạt động của các vi khuẩn. Khi lượng oxy trong nước quá ít (< 2 ppm), các vi khuẩn sẽ lấy oxy của các hợp chất chứa oxy để oxy hóa $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} \dots$, nước sẽ không có oxy và vùng đó trở thành vùng yếm khí.

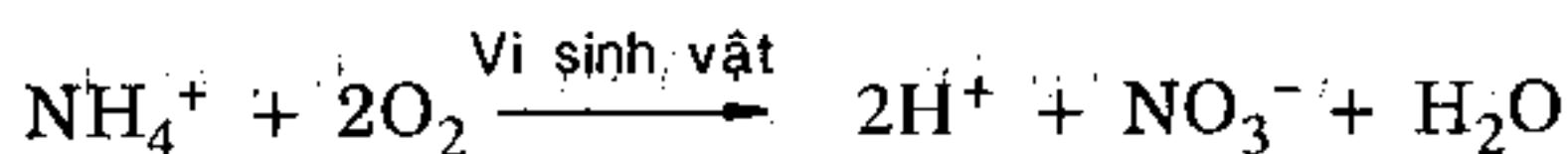
Trong nước, oxy tham gia chủ yếu vào các quá trình sau:

- Oxy hóa các chất hữu cơ bằng các vi sinh vật:

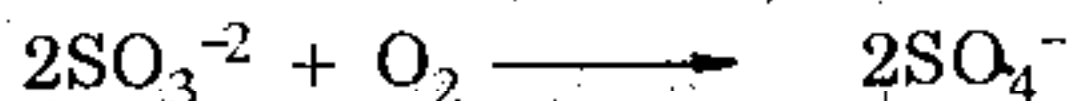
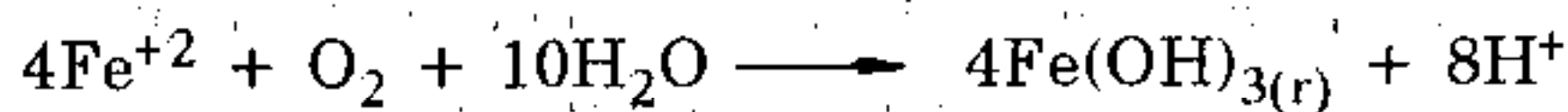


Đây là hình thức tiêu thụ oxy phổ biến trong nước nhiễm bẩn như nước thải sinh hoạt và nước thải của một số ngành công nghiệp.

- Oxy hóa các hợp chất nitơ bằng các vi sinh vật, ví dụ:

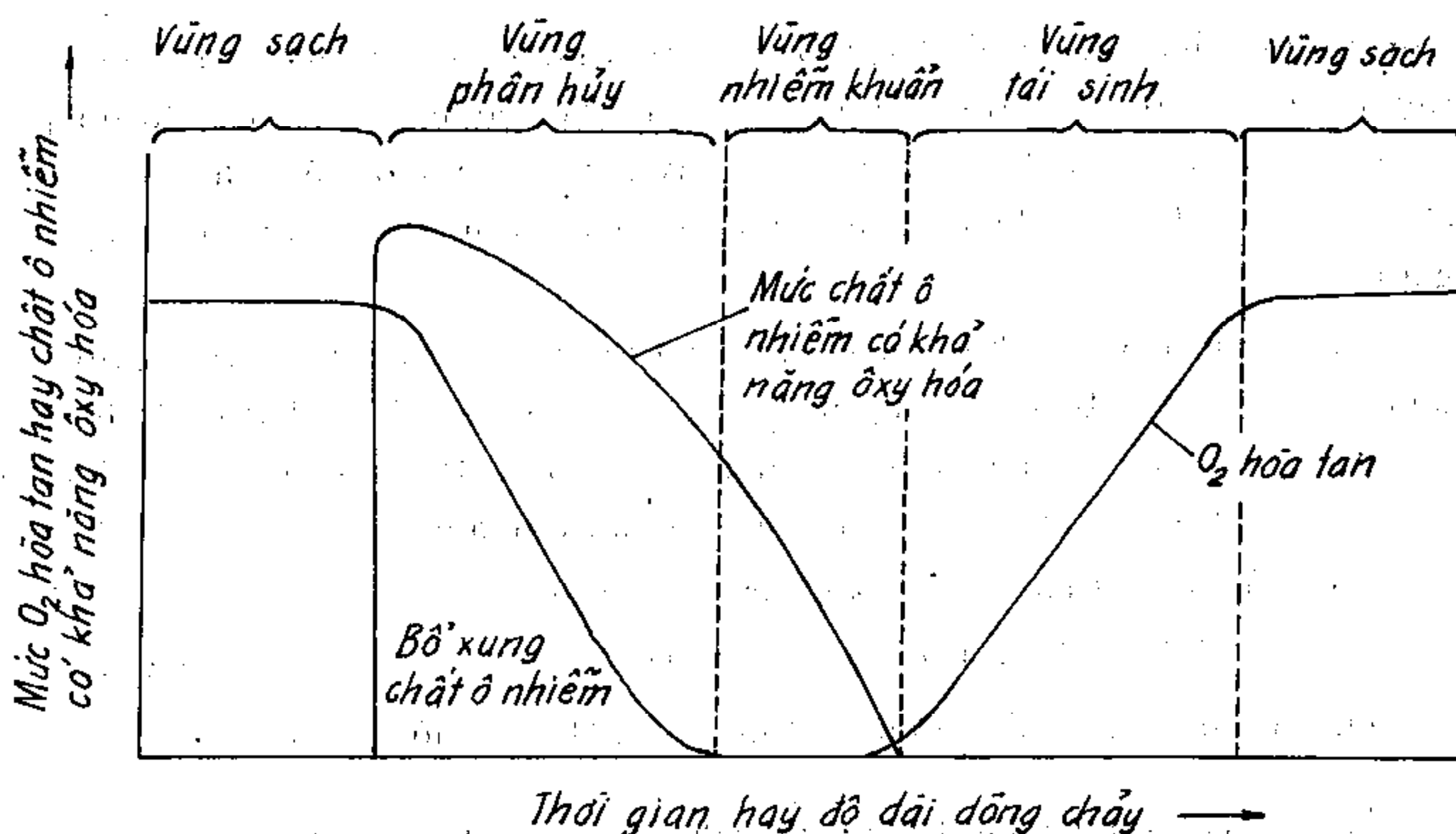


- Oxy hóa các chất hóa học khác, ví dụ:



Mức tiêu thụ oxy trong nước bởi các chất ô nhiễm được biểu thị qua chỉ số BOD (nhu cầu oxy hóa sinh học) hay COD (nhu cầu oxy hóa hóa học).

Người ta có thể chứng minh được ảnh hưởng của các chất ô nhiễm có khả năng oxy hóa bằng việc bổ sung các chất ô nhiễm có khả năng oxy hóa vào dòng chảy tạo ra một đường cong oxy đặc trưng (hình IV-3). Ban đầu, dòng chảy không bị ô nhiễm, được thông khí tốt và hầu như hoàn toàn không có các chất có khả năng oxy hóa, hàm lượng oxy trong nước lúc này cao và số lượng vi khuẩn tương đối thấp. Khi bổ sung chất ô nhiễm có khả năng oxy hóa, mức oxy giảm bởi vì quá trình thông khí không có thể đảm nhiệm được mức tiêu thụ oxy. Trong vùng phân hủy, mật độ vi khuẩn tăng lên. Ở vùng nhiễm khuẩn, vùng này được đặc trưng bởi mật độ vi khuẩn cao và mức oxy thấp. Vùng nhiễm khuẩn kết thúc khi các chất ô nhiễm bị loại bỏ hoàn toàn và sau đó bắt đầu vùng tái sinh oxy. Trong vùng tái sinh oxy, mật độ vi khuẩn giảm và mức oxy hòa tan tăng lên cho đến khi nước



Hình IV-3. Đường cong oxy do kết quả của việc bổ xung chất ô nhiễm có khả năng oxy hóa vào dòng chảy

trở lại được điều kiện ban đầu.

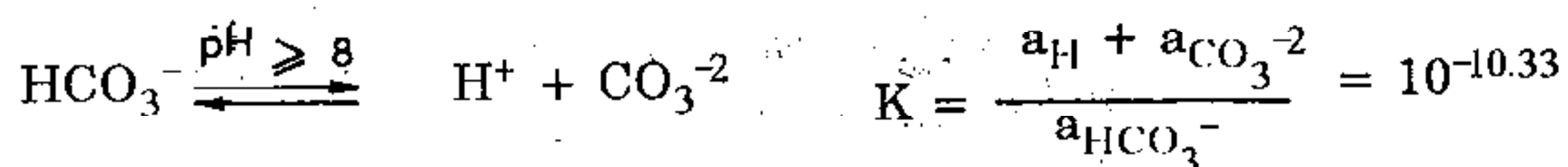
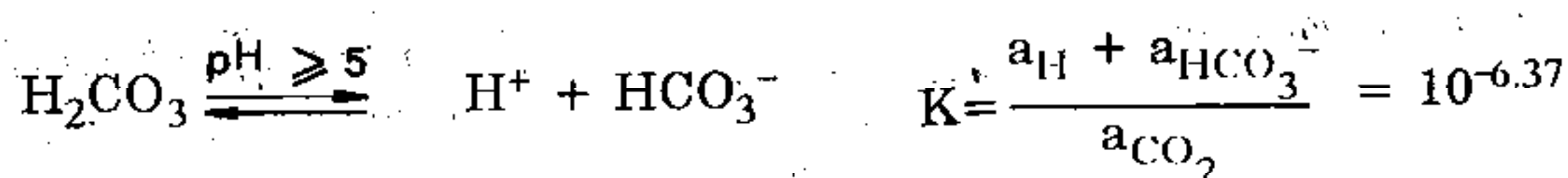
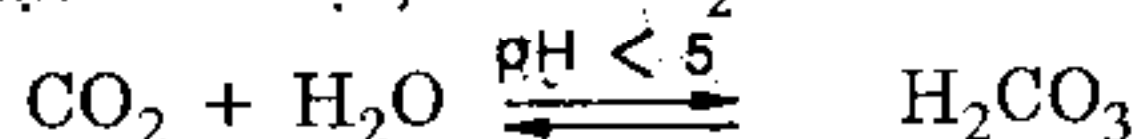
b. Khí cacbonic (CO_2) trong nước

Hệ $\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CO}_2$ trong nước đóng vai trò rất quan trọng vì nó tham gia vào quá trình trao đổi giữa khí quyển và nước trên lớp nước bề mặt, vào cân bằng hóa học trong nước do khống chế ổn định pH trong nước và ảnh hưởng tới sự tạo phức trong nước. Hệ $\text{CO}_3^{2-} - \text{CO}_2$ còn tham gia vào hoạt động của sinh vật (thực vật) và quá trình lắng đọng của các trầm tích cacbonat trong nước.

CO_2 là một chất khí dễ hòa tan trong nước và độ hòa tan của CO_2 trong nước tăng theo chiều tăng của nhiệt độ. Nồng độ CO_2 ở lớp bề mặt tuân theo định luật Henry:

$$p_i = H \cdot a$$

Về mặt hóa học, khi CO_2 tan vào nước ta có phản ứng sau:

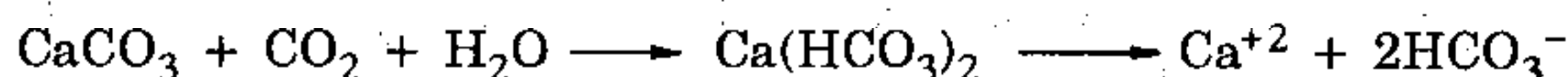


Như vậy khi pH bằng 8,3, trong nước chủ yếu là CO_3^{2-} , khi pH bằng 5,

trong nước chủ yếu là $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{CO}_2)$. Hình thái HCO_3^- là hình thái dễ hấp thụ nhất đối với các sinh vật trong nước. Khi có mưa axit thì do độ pH giảm, khả năng hấp thụ của sinh vật suy giảm, các sinh vật bơi được sẽ di chuyển hàng loạt ra khỏi vùng và lượng các sinh vật ở đáy cũng bị suy giảm.

Sự phân bố CO_2 phụ thuộc vào hoạt tính sinh học của từng vùng và khác hẳn sự phân bố oxy trong nước. Ví dụ trên mặt biển Thái bình dương, nồng độ CO_2 còn xa mới đạt bão hòa, trong khi đó trên mặt biển Ấn độ dương, ở gần vùng xích đạo nồng độ CO_2 lại đạt quá bão hòa.

- Ở lớp trầm tích, CO_2 tham gia phản ứng:

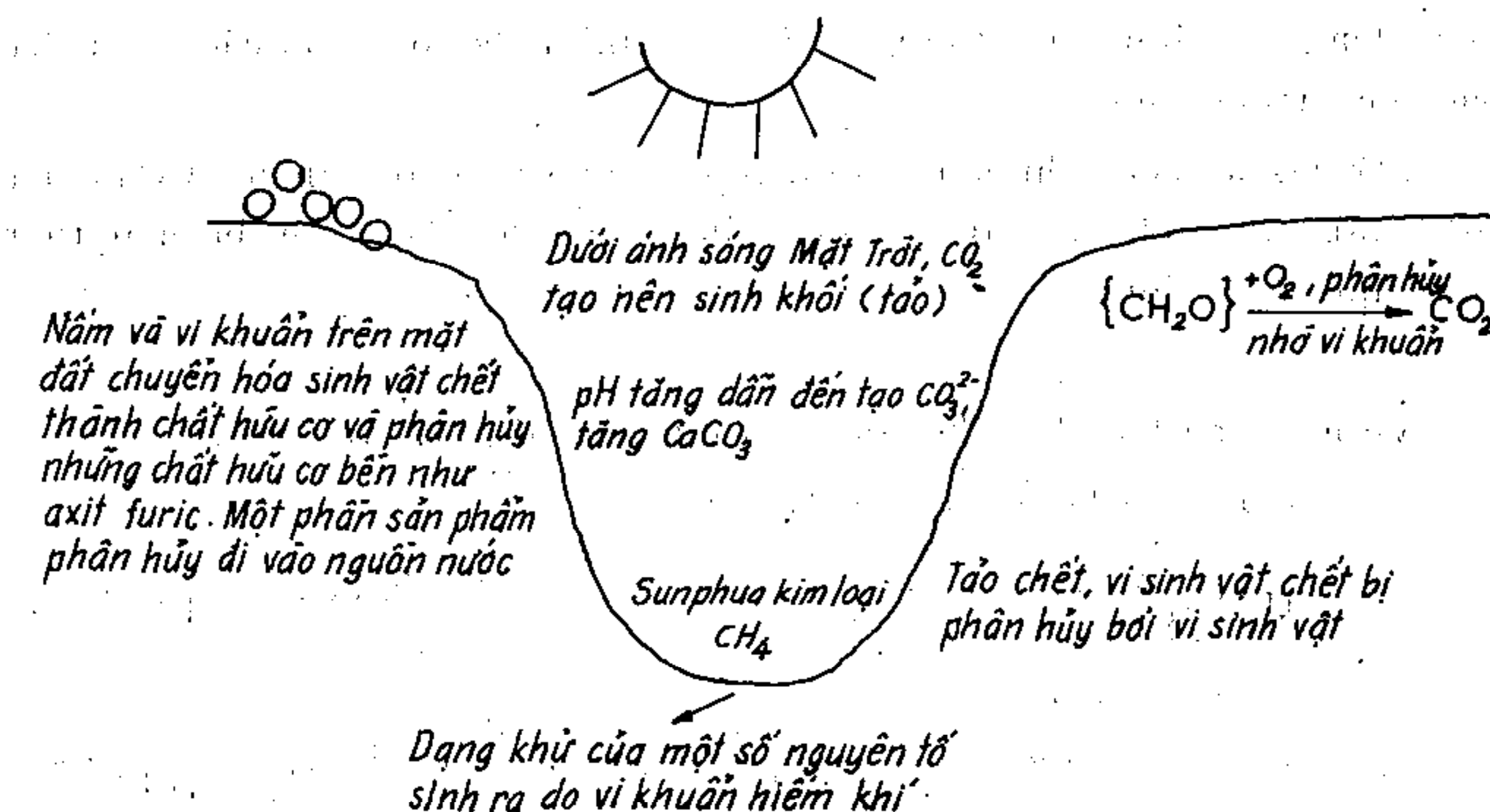


Quá trình này sẽ dẫn đến sự thay đổi pH của môi trường.

IV.1.5. Vi khuẩn - các phản ứng xúc tác vi sinh trong nước [9]

IV.1.5.1. Khái niệm

Vi khuẩn, vi trùng, nấm và tảo là những xúc tác sinh học cho một số quá trình hóa học trong nước và đất. Nhờ vi khuẩn làm trung gian mà một số các phản ứng hóa học xảy ra trong môi trường, đặc biệt là phản ứng của các chất hữu cơ và một số quá trình khử ($\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}$). Tảo là sản phẩm của các chất hữu cơ sinh học và nhờ các phản ứng xúc tác sinh học có sự tham gia của tảo mà nhiều chất lắng và khoáng sản được hình thành.



Hình IV-4. Quan hệ giữa vi khuẩn và hóa học của nước [6]

Nấm và vi trùng là những sinh vật vô cùng nhỏ được gọi là sinh vật khử, chúng có khả năng phân hủy các hợp chất hóa học phức tạp thành dạng đơn giản hơn, giải phóng năng lượng cho quá trình trao đổi chất và phát triển của chúng.

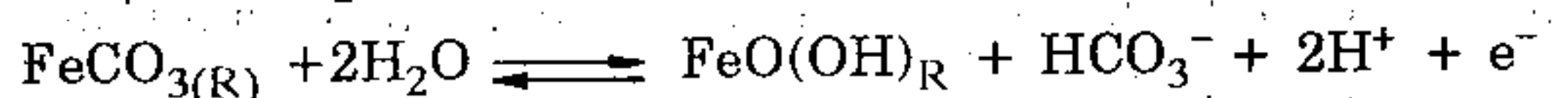
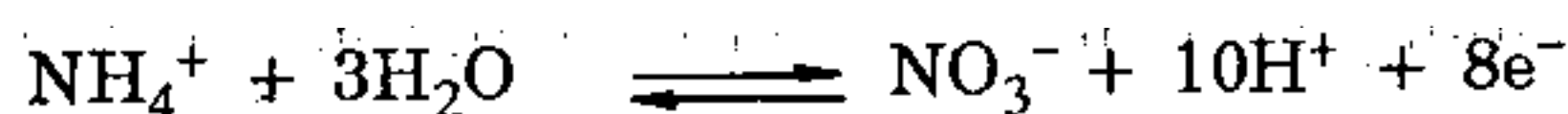
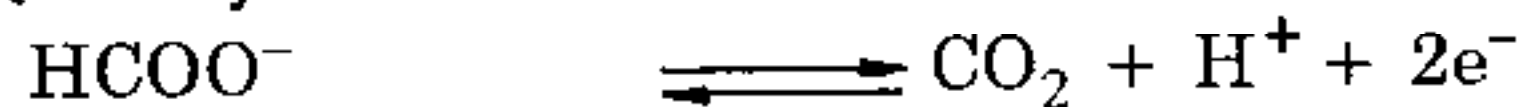
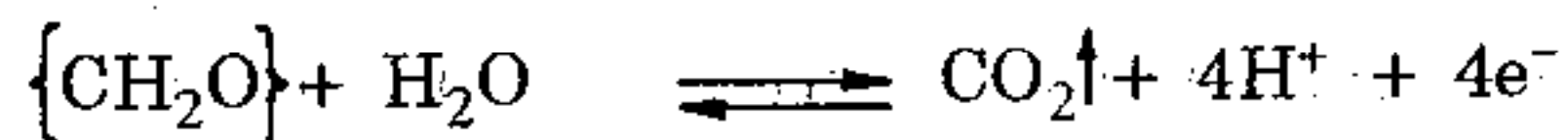
Tảo là sản phẩm của quá trình phản ứng với xúc tác vi sinh. Quan hệ giữa vi khuẩn và hóa học nước có thể mô tả như ở hình IV-4. Trong đó, nhờ tác dụng của ánh sáng mặt trời, CO₂ có thể tạo nên sinh khối trong nước dưới dạng tảo. Còn nấm và vi khuẩn trên mặt đất có khả năng chuyển hóa các sinh vật chết thành chất hữu cơ và phân rã những chất hữu cơ bền như axit fuvic. Kết quả là một phần sản phẩm của các quá trình này sẽ đi vào nguồn nước.

Nói chung vi khuẩn tham gia vào vòng tuần hoàn của nhiều nguyên tố quan trọng trong thiên nhiên như ôxy, nitơ, cacbon và lưu huỳnh. Chúng giúp cho việc hình thành nhiều khoáng sản trong đó có Fe, Mn và tạo chất cặn lắng trong nguồn nước tự nhiên và ở các hệ thống dẫn nước. Có thể thấy các quá trình chuyển hóa này trong một số phản ứng sau:

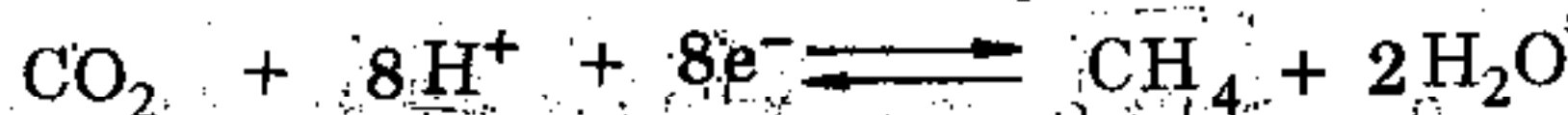
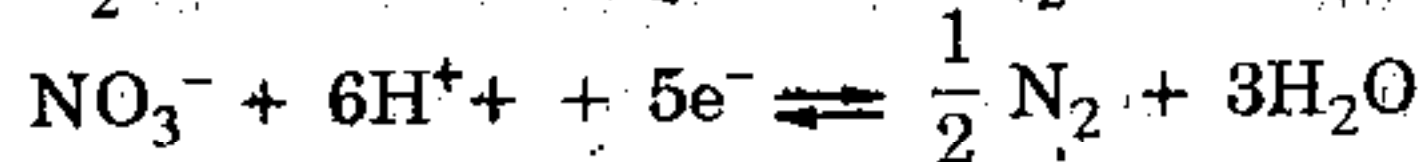
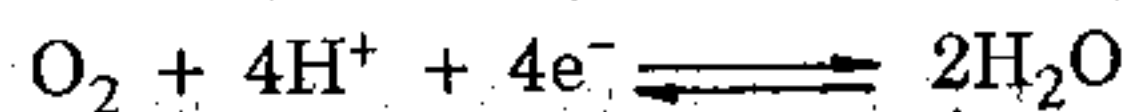
IV.1.5.2. Các phản ứng ôxy hóa khử mà vi khuẩn làm trung gian

Vi khuẩn thu năng lượng và tiêu thụ các chất có trong môi trường để chúng có thể sinh trưởng thông qua một số phản ứng ôxy hóa khử như sau:

Các phản ứng ôxy hóa:



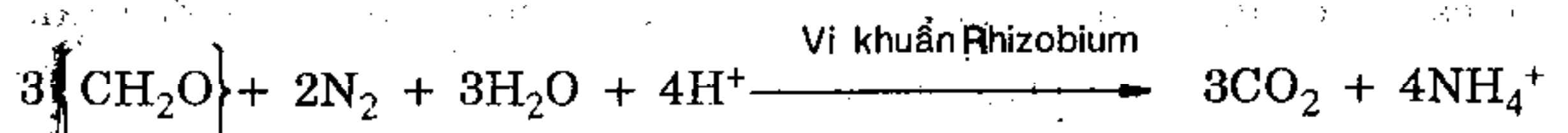
Các phản ứng khử:

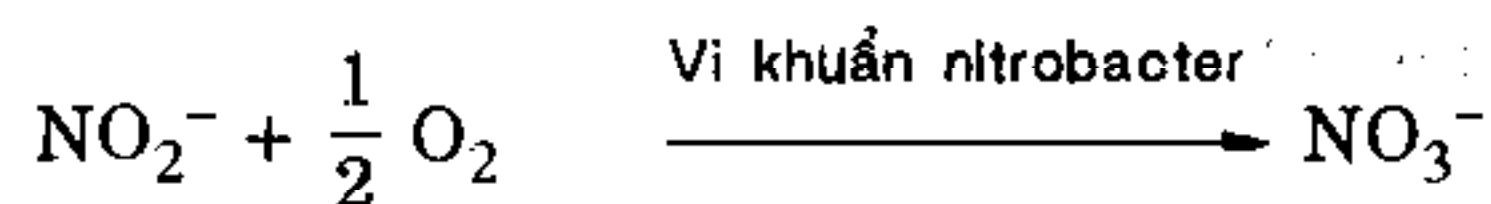
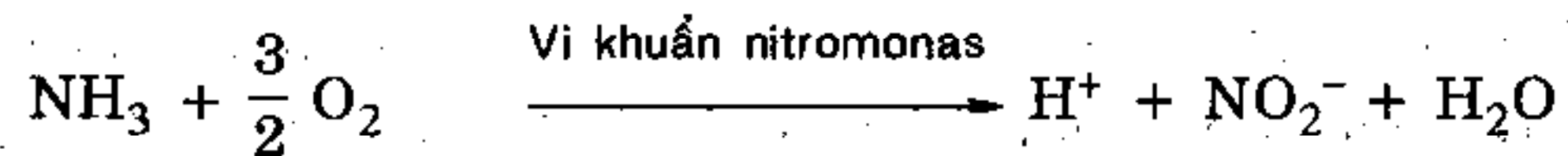


IV.1.5.3. Phản ứng chuyển hóa của nitơ do vi khuẩn

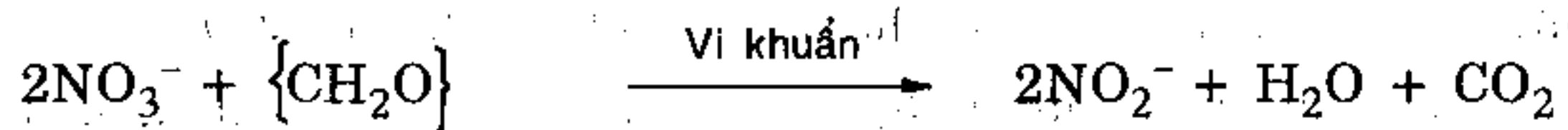
Những phản ứng chuyển hóa nitơ do vi khuẩn tham gia bao gồm:

Phản ứng cố định nitơ:

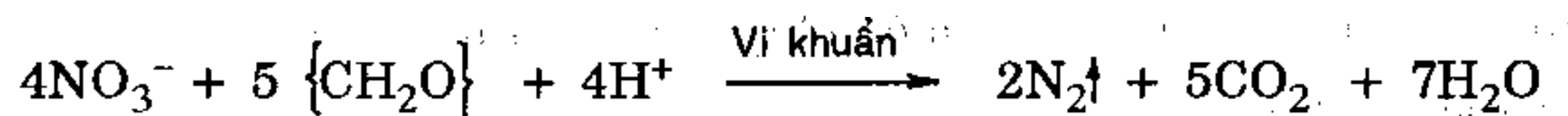




Phản ứng nitrit hóa NO_3^- thành NO_2^- (phản ứng khử nitrat):

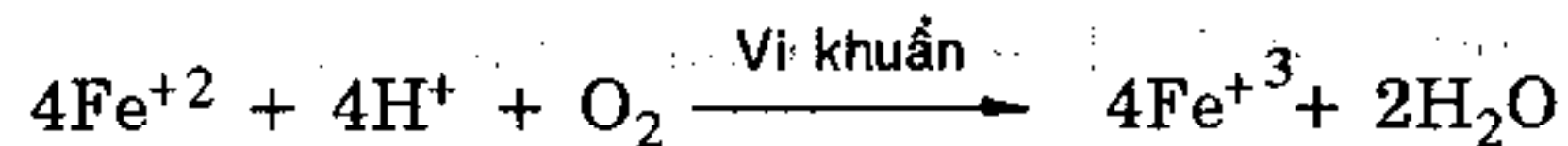


Phản ứng khử NO_3^- , NO_2^- thành N_2 dẫn tới sự tuần hoàn của N_2 trong khí quyển:

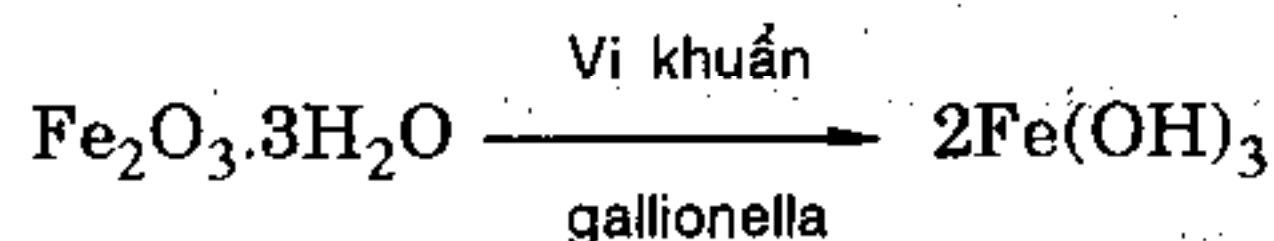


IV.1.5.4. Phản ứng của sắt và mangan do vi khuẩn

Một số vi khuẩn như ferrobacilus, gallinella, sphaerotilus đóng vai trò xúc tác cho việc oxy hóa Fe^{+2} thành Fe^{+3} theo các phản ứng sau:



Vi khuẩn gallionella làm xúc tác cho quá trình hydrat hóa các cặn oxyt sắt và tạo ra những sợi sắt:



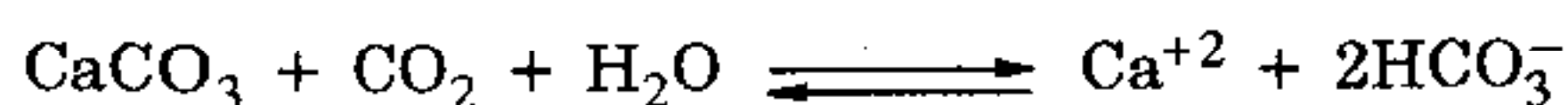
Các tế bào vi khuẩn này phát triển vào giai đoạn cuối của thân xoắn $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Nhìn chung các tế bào vi khuẩn này tồn tại và phát triển không cần chất hữu cơ, chúng chỉ cần CO_2 , nên ở những nơi có tập trung nhiều sắt, nhờ quá trình chuyển hóa trên mà lâu năm sẽ thành quặng.

Tương tự, các vi khuẩn cũng đóng vai trò trung gian cho phản ứng oxy hóa khử Mn và trong đại dương, nhờ những phản ứng trên mà tạo nên các trầm tích Mn cũng như với đồng và coban. Những phản ứng trên chịu ảnh hưởng của enzym và các cation Ca^{2+} , Mg^{2+} trong nước biển.

IV.1.6. Quan hệ giữa thủy quyển với khí quyển và địa quyển

Thủy quyển chiếm một diện tích tương đối lớn trên bề mặt Trái đất. Thủy quyển có quan hệ chặt chẽ với khí quyển và địa quyển trong các quá trình trao đổi chất và năng lượng. Các thành phần axit của các trầm tích phản ứng với các khoáng kiềm, cacbonat để tạo thành các bicacbonat hòa tan:



Nước ở trong các hồ nước ngọt có chứa các ion Na^+ , Ca^{+2} và HCO_3^- , khi xuất hiện cân bằng với CO_2 trong khí quyển, sẽ ngày càng trở nên kiềm tính hơn do quá trình bay hơi hoặc pha loãng của nước. Khi đạt được hằng số hòa tan $K_L = 10^{-8}$ ở 25°C , CaCO_3 sẽ kết tủa các hợp chất canxi tạo thành thể rắn. Hệ thống này được xem là hệ thống đệm pH rất mạnh. Ngược lại, Na^+ ở trong dung dịch và xuất hiện dung dịch soda Na_2CO_3 .

Trạng thái và tính chất của nguồn nước tự nhiên được xác định trước hết vào giá trị pH và dung dịch đệm, vào hàm lượng oxy và thế năng khử cũng như vào việc tạo thành và phân hủy các thành phần hữu cơ sinh ra bởi quá trình sinh học. Đối với nước biển, $\text{pH} = 7,5 + 8,3$ và phổ biến là $\text{pH} = 7,8 + 8,2$. Sở dĩ như vậy là do CO_2 của khí quyển đóng vai trò cung cấp proton, và do CO_3^{-2} ở dạng hòa tan hay kết tủa (CaCO_3 , MgCO_3 , đolomit $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$). Mô hình $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{CaO}$ ở nhiệt độ đã cho, với áp suất riêng phần của CO_2 không đổi trong pha khí và sự tồn tại của mỗi dạng khí, rắn, lỏng đều tuân theo định luật Gibbs.

Từ những phương trình đối với hằng số hòa tan và cân bằng hóa trị ta có:

$$K_L = m_{\text{Ca}^{+2}} \cdot m_{\text{CO}_3^{-2}} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{+2}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{-2}}$$

$$\sum_i z_i m_i = 0 + m_{\text{H}^+} + 2m_{\text{Ca}^{+2}} - m_{\text{OH}^-} - m_{\text{HCO}_3^-} - 2m_{\text{CO}_3^{-2}}$$

Cũng như sự cân bằng phân ly của CO_2 ở 25°C với $p_{\text{CO}_2} = 10^{-4.45} \text{ MPa}$ ta có:

$$m_{\text{CO}_2} = 1,2052 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg}$$

$$m_{\text{HCO}_3^-} = 1,2914 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kg}$$

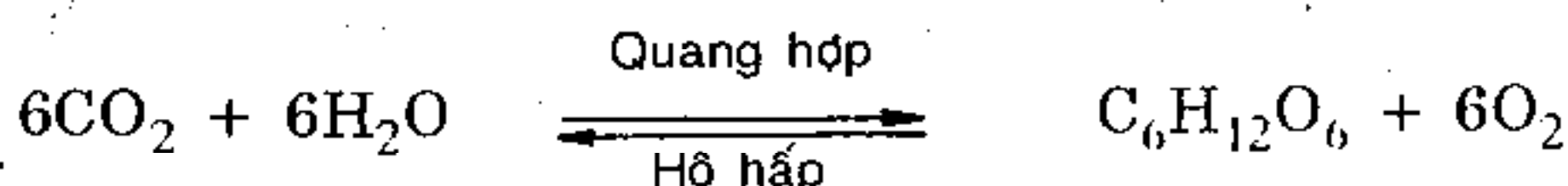
$$m_{\text{CO}_3^{-2}} = 1,5173 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg}$$

$$m_{\text{Ca}^{+2}} = 6,5908 \cdot 10^{-4} \text{ mol/kg}$$

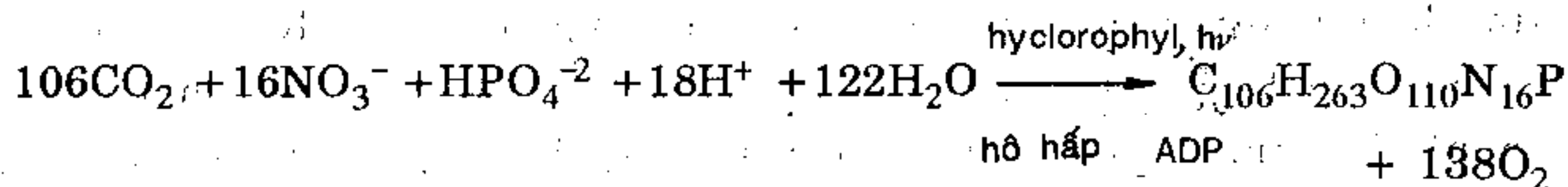
$$\text{pH} = 8,40.$$

Trong đó hàm lượng của HCO_3^- là lớn hơn cả đã cho thấy giá trị pH của pha lỏng phù hợp với điểm cân bằng của bậc trung hòa thứ nhất của CO_2 .

Cân bằng oxy của thủy quyển được xác định qua việc vận chuyển oxy từ pha khí cũng như sự trao đổi quang hợp và hô hấp trong hệ thống sinh học. Quá trình quang hợp là một quá trình thu giữ năng lượng, trong đó các chất glucose và oxy được tạo nên từ CO_2 và H_2O nhờ năng lượng của ánh sáng mặt trời. Phản ứng tổng của chúng bao gồm quá trình quang hợp và quá trình hô hấp hiếu khí, dẫn tới việc tạo nên chất giàu năng lượng trung gian adenosintriphosphat (ATP) là nhiên liệu hóa học của cuộc sống. Cả hai quá trình có thể được diễn tả theo phương trình sau:



Hoặc chính xác hơn khi có sự tham gia của Algenprotoptasma sẽ xảy ra quá trình sau:



Những biến đổi trên chính là các bước khác nhau mà thực tế đã xảy ra trong thủy quyển. Thông thường tính khử của nguồn nước do nồng độ của oxy hòa tan quyết định. Ở vùng có nhiều oxy, xảy ra quá trình oxy hóa sinh học tạo nhiều sản phẩm sinh học hoặc ở vùng có ít oxy có thể xuất hiện những điều kiện mà dưới những điều kiện này, xảy ra quá trình khử của liên kết mangan, môlipden hoặc sắt thành những ion có hóa trị thấp, dẫn tới các phản ứng sinh học của kim loại hoặc phátphát từ các chất lắng do độ hòa tan lớn của các muối của chúng.

Trong quan hệ tương hỗ giữa thủy quyển và địa quyển thì bề mặt phân chia pha và cân bằng hấp phụ rất có ý nghĩa, đặc biệt ở bề mặt ngoài của các khoáng, các oxyt, các silicat hoặc các phần sinh học lơ lửng. Những trung tâm hoạt tính của bề mặt vật thể rắn có thể được định hình nhiều lần với các nhóm OH trên bề mặt, các nhóm này có hoạt tính cao, có thể kết hợp với các cation kim loại hoặc các anion qua các phản ứng hóa học trên bề mặt.

IV.2. Ô nhiễm nước

IV.2.1. Khái niệm

Do hoạt động nhân tạo hay tự nhiên (phá rừng, lũ lụt, sỏi mòn, sự thâm nhập của các chất thải đô thị, chất thải công nghiệp...) mà thành phần của nước trong môi trường thủy quyển có thể bị thay đổi bởi nhiều chất thải đưa vào hệ thống. Thật ra nước có khả năng tự làm sạch thông qua các quá trình biến đổi lý hóa sinh học tự nhiên như hấp phụ, lắng, lọc, tạo keo, phân tán, biến đổi có xúc tác sinh học, oxy hóa khử, phân ly, polyme hóa hay các quá trình trao đổi chất... Cơ sở để các quá trình này đạt hiệu quả cao là phải có đủ oxy hòa tan. Quá trình tự làm sạch dễ thực hiện ở dòng chảy hơn là ở hồ ao vì ở đây quá trình đối lưu hay khuếch tán oxy của khí quyển vào trong nước dễ dàng xảy ra và tham gia vào các quá trình chuyển hóa làm giảm chất độc hoặc lắng đọng các chất rắn hoặc tiêu diệt vi khuẩn có hại. Khi lượng chất thải đưa vào nước quá nhiều, vượt quá khả năng giới hạn của quá trình tự làm sạch thì kết quả là nước bị ô nhiễm. Khi đó để xử lý ô nhiễm cần phải có các phương pháp xử lý nhân tạo.

Việc nhận biết nước ô nhiễm có thể căn cứ vào các trạng thái hóa học, vật lý, hóa lý, sinh học của nước. Ví dụ như khi nước bị ô nhiễm nước sẽ có mùi khó chịu, vị không bình thường, màu không trong suốt, số lượng cá và các thủy sinh vật khác giảm, cỏ dại phát triển mạnh, nhiều mùn hoặc có váng dầu mỡ trên mặt nước...

Có thể nhận biết nước ô nhiễm qua trạng thái sinh học của nước với các bậc khác nhau của độ hoại sinh và độ dinh dưỡng. Các bậc của độ hoại sinh có thể có những đặc điểm sau: [6]

1. *Oligosaprob*: giàu ôxy, không nhiễm bẩn, có thể sử dụng để cấp nước cho sinh hoạt.

2. *β- mesosaprob*: hơi nhiễm bẩn, lượng ôxy hòa tan trong nước giảm do có nhu cầu ôxy hóa sinh học. Sinh vật trong nước là các động thực vật bậc cao. Số lượng tảo, vi khuẩn nhỏ hơn $10^6/\text{cm}^3$. Có cá chép, ốc, ếch sinh sống. Sử dụng cho nuôi cá, tưới tiêu, du lịch.

3. *α- mesosaprob*: nhiễm bẩn, lượng ôxy trong nước giảm mạnh do nhu cầu ôxy hóa sinh học cao, tạo nên một số axit amin trong nước. Số lượng vi khuẩn, tảo, nấm vào khoảng $10^6/\text{cm}^3$. Có các nấm nước thải, vi khuẩn lưu huỳnh, cá nhỏ.

4. *Pôlysaprob*: nhiễm bẩn nặng, lượng ôxy trong nước giảm nhanh. Xuất hiện các quá trình lên men, thối rữa do phản ứng khử và phân ly, sinh khí H_2S và chất lắng cặn mùn hữu cơ. Nước ô nhiễm sẽ ảnh hưởng tới chất lượng nước sinh hoạt, tới sức khỏe của cộng đồng, ảnh hưởng tới chất lượng các loài thủy sản, tưới tiêu cho nông nghiệp, ảnh hưởng tới chất lượng sản phẩm công nghiệp, giảm độ bền của các thiết bị.

Nước ô nhiễm ở sông hồ, chảy ra biển, gây ô nhiễm cửa sông và biển ảnh hưởng tới các sinh vật biển. Ngoài ra còn có nhiều chất thải thải trực tiếp vào đại dương gây ô nhiễm biển trên phạm vi rộng lớn (sự cố tàu dầu, thải các chất thải ở các nhà máy ven biển).

Có nhiều chất gây ô nhiễm nước. Các tính chất vật lý (bốc hơi, hòa tan), hóa học (độc tính, khả năng phản ứng) của chúng phụ thuộc rất nhiều vào hình thái hóa học của nguyên tố - Ví dụ như thủy ngân là kim loại độc nhưng muối của thủy ngân là $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ lại độc hơn, asen rất độc, asen ôxyt As_2O_3 càng độc, nhưng các hải sản có chứa asen ở dạng $\text{CH}_3)_2\text{AsCH}_3\text{COO}^-$ lại không độc. Asen tồn tại ở dạng vô cơ như muối AsO_2 cũng rất độc. Vì vậy ngoài việc xác định các nguyên tố trong nước, cần chú ý tới các hình thái tồn tại của chúng, để đánh giá đúng mức độ ô nhiễm nước.

Dưới đây xin giới thiệu một vài nét về những chất gây ô nhiễm nước điển hình.

IV.2.2. Các chất gây ô nhiễm nước

IV.2.2.1. Nước thải

Nước thải từ các nguồn sinh hoạt, dịch vụ, chế biến thực phẩm và công nghiệp có chứa một loạt đa dạng các chất ô nhiễm, bao gồm các chất ô nhiễm dạng hữu cơ, vô cơ, vi sinh... khi đi vào nguồn nước sẽ gây ô nhiễm nước. Một số trong các chất ô nhiễm này, đặc biệt là các chất có nhu cầu oxy, các chất dầu, mỡ và các chất thải rắn đều có thể khử được qua các quá trình xử lý nước thải đô thị ở các bước sơ cấp và thứ cấp. Còn các chất khác như muối, kim loại nặng và các chất hữu cơ khó phân hủy đều không xử lý được triệt để bằng các biện pháp thông thường.

Việc thải bỏ không hợp lý các nguồn nước thải có thể dẫn đến những vấn đề nghiêm trọng. Thí dụ, khi thải nước thải ra ngoài khơi sẽ dẫn đến việc hình thành lớp bùn thải dạng cặn ở các cửa sông và thềm lục địa. Ngày nay hầu hết nước thải ở các vùng đô thị đều được xử lý ở các nhà máy xử lý nước thải, một vấn đề quan trọng đặt ra là lượng bùn (sản phẩm của các quá trình xử lý nước thải) sản ra. Lượng bùn này có thể chứa các chất hữu cơ còn tiếp tục phân hủy một cách chậm chạp, các chất hữu cơ kém khả năng phân hủy sinh học cũng như các kim loại nặng. Ở các vùng đô thị lớn, lượng bùn sinh ra trong nước thải có thể rất lớn và cần phải có biện pháp xử lý thích hợp.

Kiểm soát các nguồn nước thải là công việc hết sức cần thiết nhằm giảm thiểu ô nhiễm nước thải. Đặc biệt, các kim loại nặng và các chất hữu cơ khó phân hủy sinh học cần phải được kiểm soát chặt chẽ ở ngay tại nơi có khả năng sử dụng nguồn nước thải hay ở những dòng chảy nước thải đã xử lý dùng để tưới tiêu, tái sinh vào hệ thống nước hay đưa vào mạch nước ngầm.

Bảng IV.4. Một số thành phần cơ bản của nước thải đô thị [2]

Thành phần	Nguồn thải	Ảnh hưởng trong nước
Các chất có nhu cầu oxy	Hầu hết các chất hữu cơ, đặc biệt là chất cặn bã của con người	Tiêu thụ oxy hòa tan
Các chất hữu cơ ít khả năng phân hủy sinh học	Chất thải công nghiệp, sản phẩm sinh hoạt	Độc hại cho thủy sinh vật

Vi rút	Chất thải của con người	Nguyên nhân gây bệnh (có khả năng ung thư) chủ yếu ngăn cản quá trình tái sinh nước thải qua các hệ thống nước
Các chất tẩy rửa	Các chất tẩy rửa sinh hoạt	Thảm mỷ, cản trở quá trình dầu mỡ, độc hại cho các thủy sinh vật
Phốtphat	Các chất tẩy rửa	Chất dinh dưỡng cho các loài rong tảo
Dầu, mỡ	Quá trình nhà bếp, chế biến thực phẩm, chất thải công nghiệp	Thảm mỷ, độc hại cho một số thủy sinh vật
Các muối	Chất thải của con người, chất thải công nghiệp, các chất làm mềm nước	Tăng độ muối trong nước
Các kim loại nặng	Chất thải công nghiệp, các phòng thí nghiệm hóa chất	Độc hại trong nước
Các hợp chất hữu cơ "cứng của"	Một số chất tẩy rửa, các chất thải công nghiệp	Vận chuyển và hòa tan các ion kim loại nặng
Các chất thải rắn	Mọi nguồn thải	Thảm mỷ, độc hại đối với thủy sinh vật

IV.2.2.2. Các chất hữu cơ tổng hợp

Hàng năm trên thế giới sản xuất vào khoảng 60.10^6 tấn các chất hữu cơ tổng hợp đó là các chất như nhiên liệu, chất dẻo, chất hóa dẻo, chất màu, thuốc trừ sâu, phụ gia thực phẩm và dược phẩm... Nói chung các chất này thường rất độc và khá bền sinh học, đặc biệt là các cacbua hydro thơm, chúng gây ô nhiễm nặng nề cho các nguồn nước. Sau đây xin giới thiệu một số chất có ảnh hưởng tương đối quan trọng đối với ô nhiễm nước.

a. Các hóa chất bảo vệ thực vật (pesticides)

Những chất hóa học hữu cơ được sử dụng nhằm mục đích bảo vệ thực vật hoặc động vật hiện nay có khoảng hơn 10.000 chất khác nhau, chúng được phân loại như sau: thuốc trừ sâu (insecticides), thuốc diệt cỏ (herbicides), thuốc diệt nấm mốc (fungicides) và một số dạng khác như thuốc diệt loài gặm nhấm (edenticides), thuốc trừ côn trùng (nematocides).

Việc sử dụng các chất bảo vệ thực vật có tác dụng giảm bệnh tật như sốt rét và sốt phát ban và tăng năng suất sản phẩm cây trồng. Nhưng cần

phải hiểu các hình thái của chúng trong môi trường nói chung và đặc biệt trong môi trường nước và ảnh hưởng lâu dài của chúng lên môi trường mà chúng tồn tại.

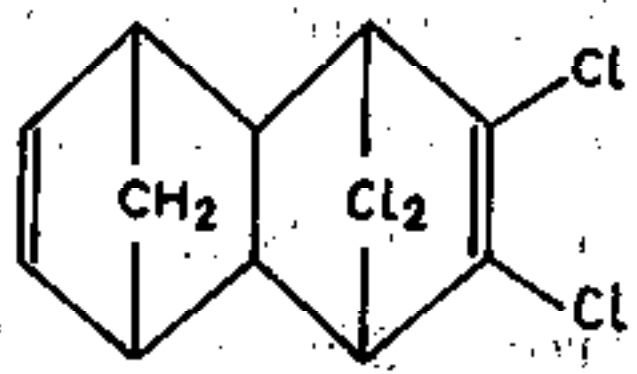
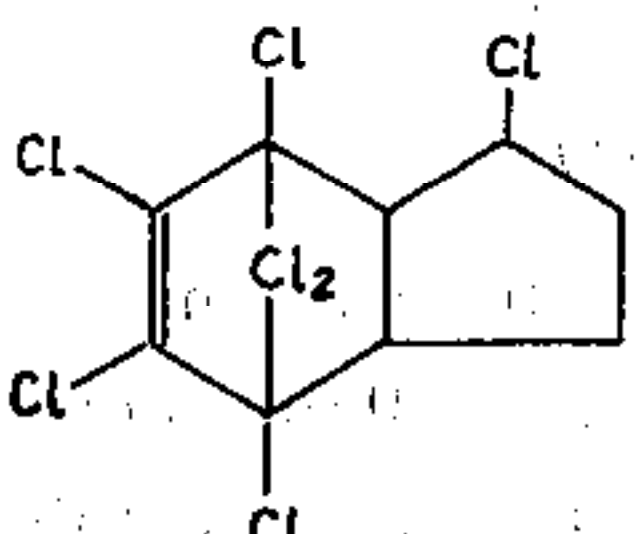
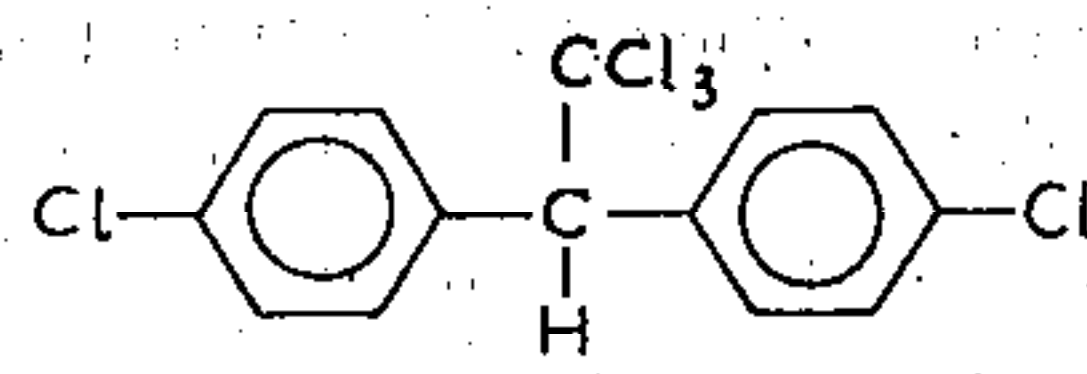
Khoảng 0,1% tổng các chất bảo vệ thực vật có tác dụng độc hại đối với người và vật nuôi là các chất bảo vệ thực vật trong nông nghiệp - chúng có thể được phân thành loại rất độc, độc, trung bình và ít độc hại đối với người và vật.

Xét theo quan điểm hóa học, người ta có thể phân loại các chất bảo vệ thực vật thành các dạng cơ bản sau:

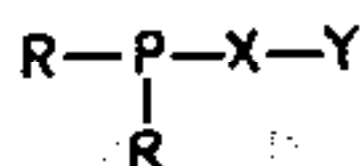
- Các hợp chất hữu cơ halogen
- Các chất hữu cơ photpho
- Các cacbamat (một loại thuốc trừ sâu cho cây ít độc đối với động vật có vú)
- Các clorophenoxyaxit (thuốc diệt cỏ)

Công thức hóa học, tên thương mại, cấu tạo phân tử, phạm vi sử dụng và giới hạn cho phép trong nước của một số thuốc bảo vệ thực vật có thể xem ở bảng IV.5.

Bảng III.7. Thuốc bảo vệ thực vật [9].

Tên thương mại	Cấu tạo	Sử dụng	Giới hạn trong nước, mg/l
1. Clorinate hydrocacbons.		Trừ sâu, kiến.	0,003
* Aldrin-Dieldrin			
* Clodan Aldrin			0,01
DDT			
	DicloDiphenyltricloetan		0,001

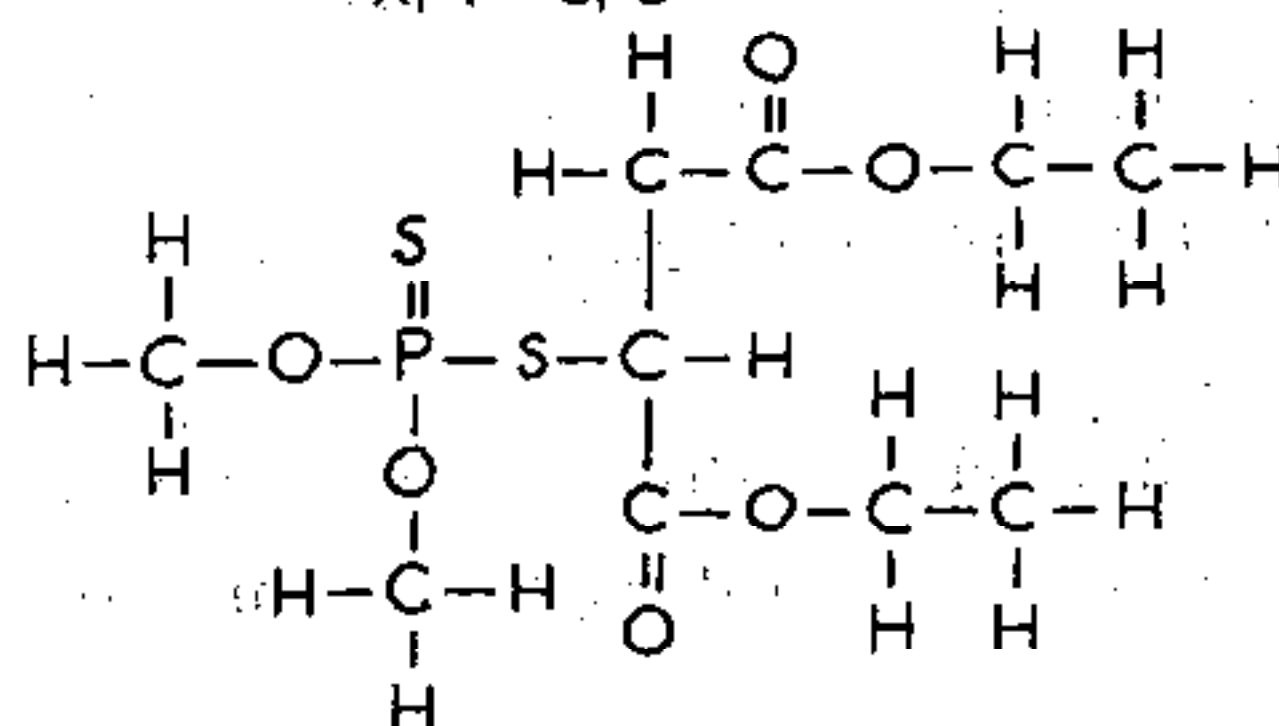
2. Phốt phát hữu cơ



R = CH hoặc CHO

X, Y = S; O

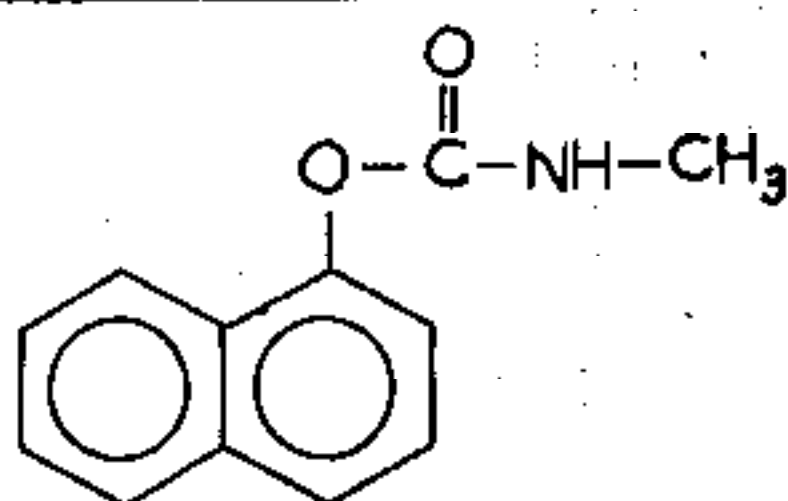
Malathion



0,1

3. Cacbamat

Carbaryl

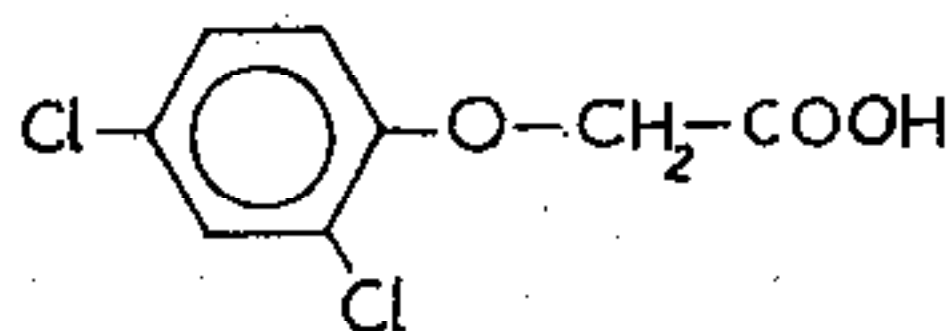


1- naphthyl .n-metyl cacbamat

4. Clorophen

ôxyaxit

100



2,1 - Điclophenôxyaxetic axit

b. Sự tồn lưu của thuốc bảo vệ thực vật

Tác động của thuốc bảo vệ thực vật lên môi trường là do những tính chất chủ yếu sau:

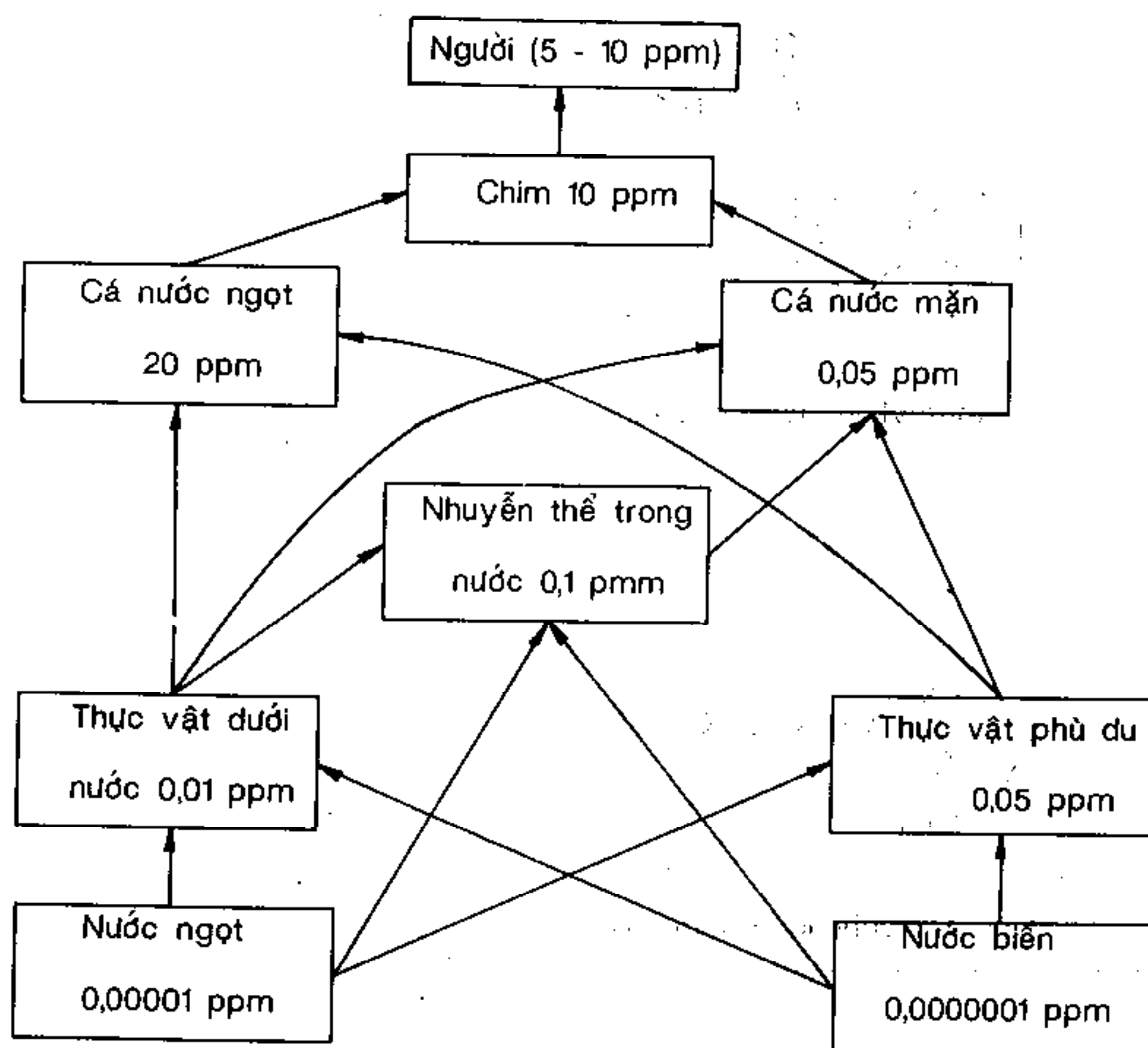
- Dễ bay hơi
- Dễ hòa tan trong nước và dung môi
- Bền đối với quá trình biến đổi sinh học

Thuốc bảo vệ thực vật được sử dụng bằng cách phun dưới dạng mù hay bụi và trực tiếp đi vào đất. Tuy vậy, từ đất chúng đi vào khí quyển và nước

rồi phân hủy tại đó. Ví dụ, đối với DDT người ta nghiên cứu và thấy rằng, 25% tổng lượng DDT đã sử dụng được chuyển vào đại dương. Sự tồn lưu của thuốc bảo vệ thực vật được đo bằng thời gian cần thiết để chất đó mất hoạt tính hoặc phân hủy 95%. Tùy theo thời gian cần thiết để phân hủy mà người ta phân chia thuốc bảo vệ thực vật thành các loại sau:

- Loại không bền: thời gian phân hủy 1 ÷ 2 tuần
- Loại trung bình: thời gian phân hủy 1 ÷ 18 tháng
- Loại bền: thời gian phân hủy trên 2 năm (chủ yếu là các hợp chất clo hữu cơ).

Sự lan truyền của các chất bảo vệ thực vật trong nước và đất vào cơ thể người (ví dụ DDT) thông qua các sinh vật dưới nước được mô tả trong sơ đồ dưới đây: [1]



Ảnh hưởng độc hại của DDT đối với người và động vật như sau:

Chim nhiễm độc DDT: trứng mỏng

Cá nhiễm độc DDT: chết hay giảm khả năng chống cự

Người nhiễm độc DDT: ung thư, đẻ con quái thai

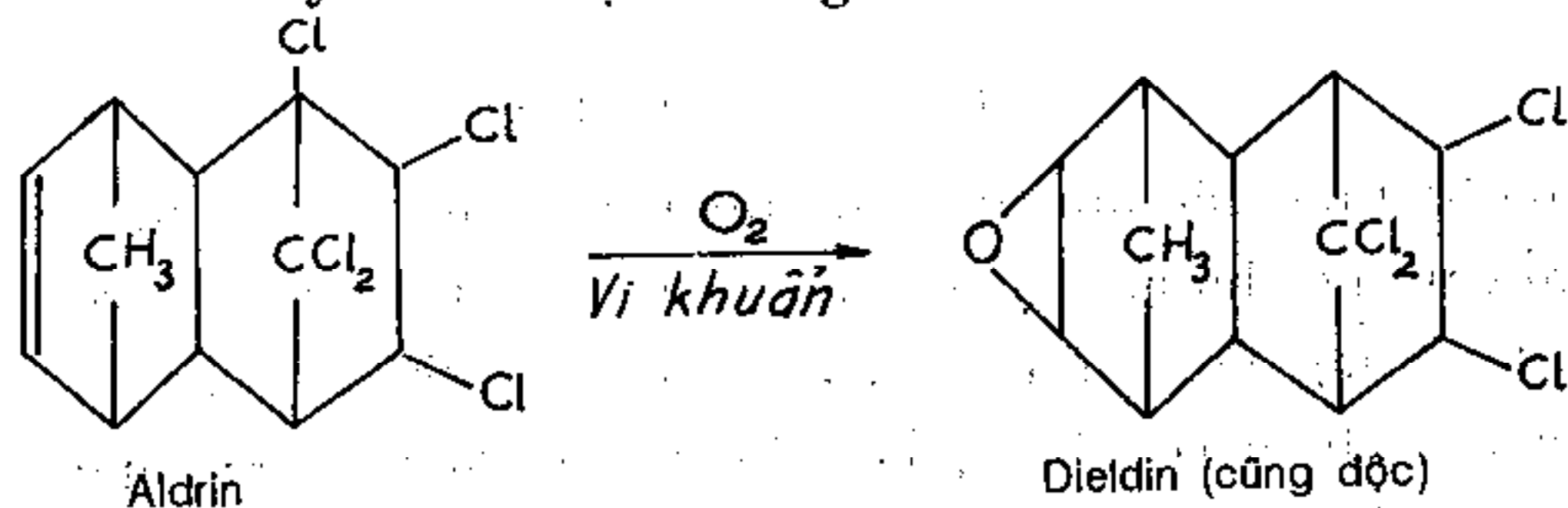
c. Quá trình phân hủy sinh học của các chất bảo vệ thực vật

Quá trình phân hủy sinh học của các chất bảo vệ thực vật trong môi

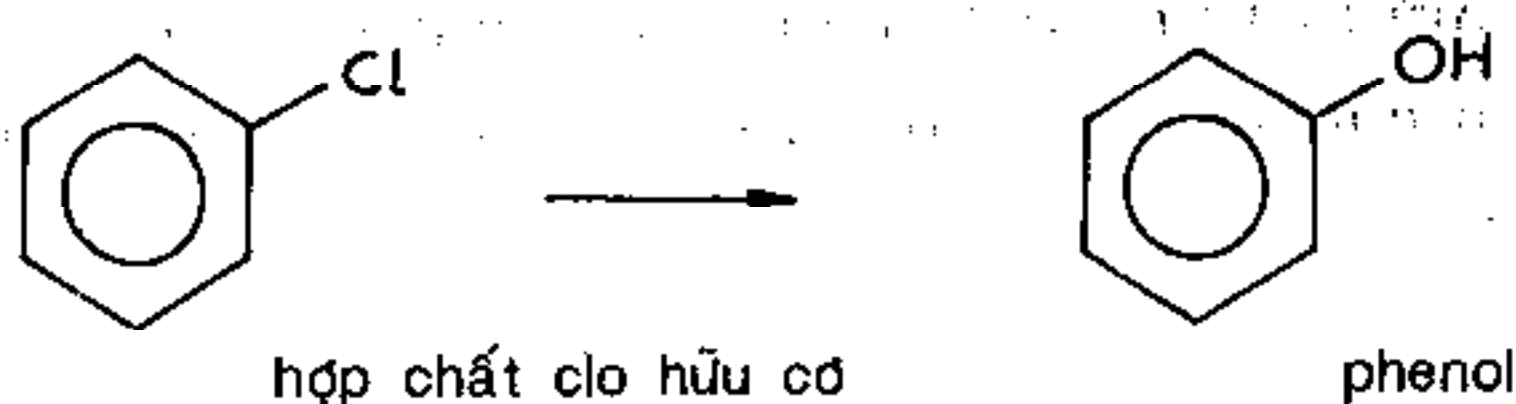
trường nước và đất rất quan trọng đối với chất lượng môi trường. Tất nhiên các chất bảo vệ thực vật khác nhau thì khả năng phân hủy sinh học cũng khác nhau.

Trong môi trường, các chất bảo vệ thực vật có thể tham gia các quá trình như:

Quá trình oxy hóa có sự tham gia của vi khuẩn:

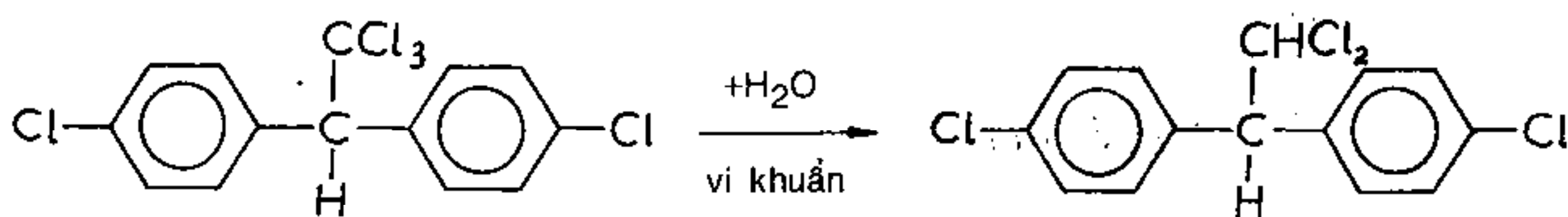


Quá trình oxy hóa có thể thực hiện được bằng việc thay nhóm Cl bằng nhóm OH trong vòng các hợp chất thơm như sau:



Quá trình khử các chất bảo vệ thực vật được thực hiện do việc chuyển nhóm NO_2 thành nhóm NH_2 nhờ vi sinh vật.

Quá trình thủy phân DDT với sự có mặt của vi khuẩn và tạo thành DDD:



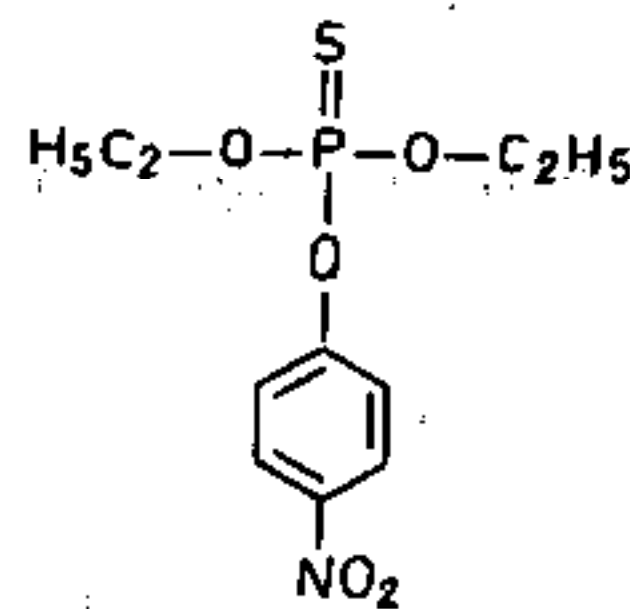
Diclodiphenyltricloetan

Diclodiphenyldicloetan

Phản ứng khử halôgen là quá trình chủ yếu đối việc phân hủy của các hợp chất hữu cơ clo.

Cũng có trường hợp sản phẩm trung gian của sự phân hủy lại độc hơn cả sản phẩm chính. Ví dụ như DDD độc hơn DDT là hợp chất vẫn sử dụng làm chất bảo vệ thực vật.

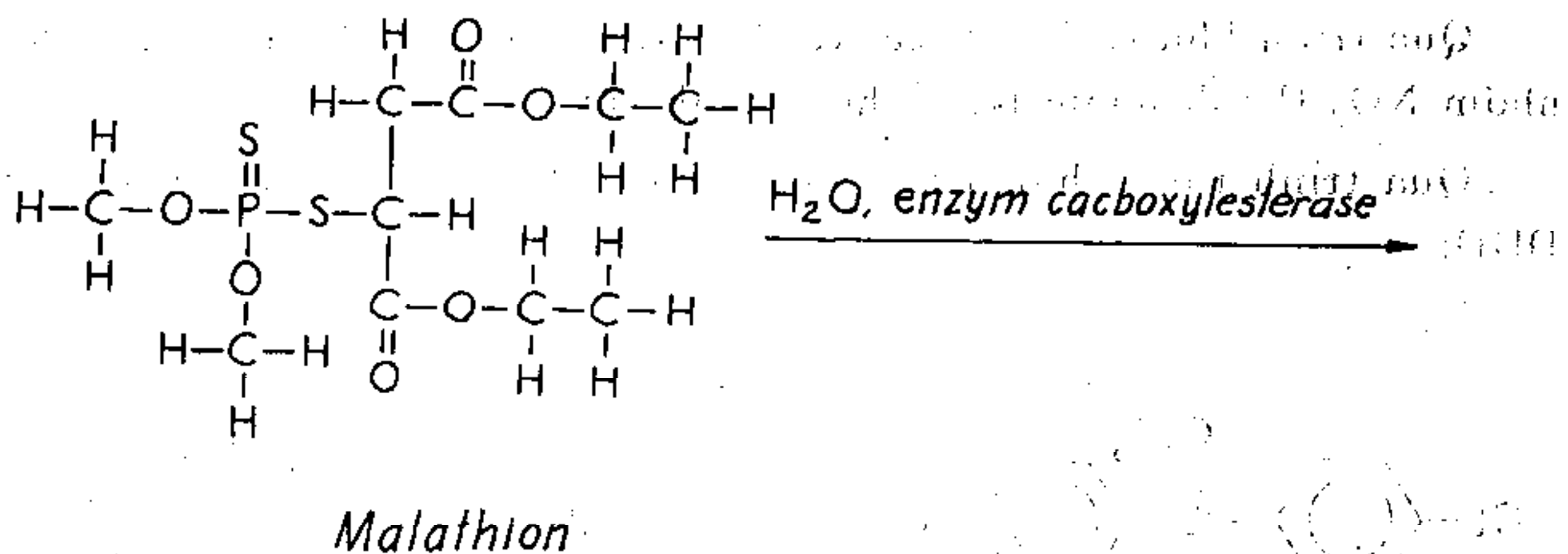
Độc tính của một loại thuốc trừ sâu thay đổi khá rộng, ví dụ như parathion:



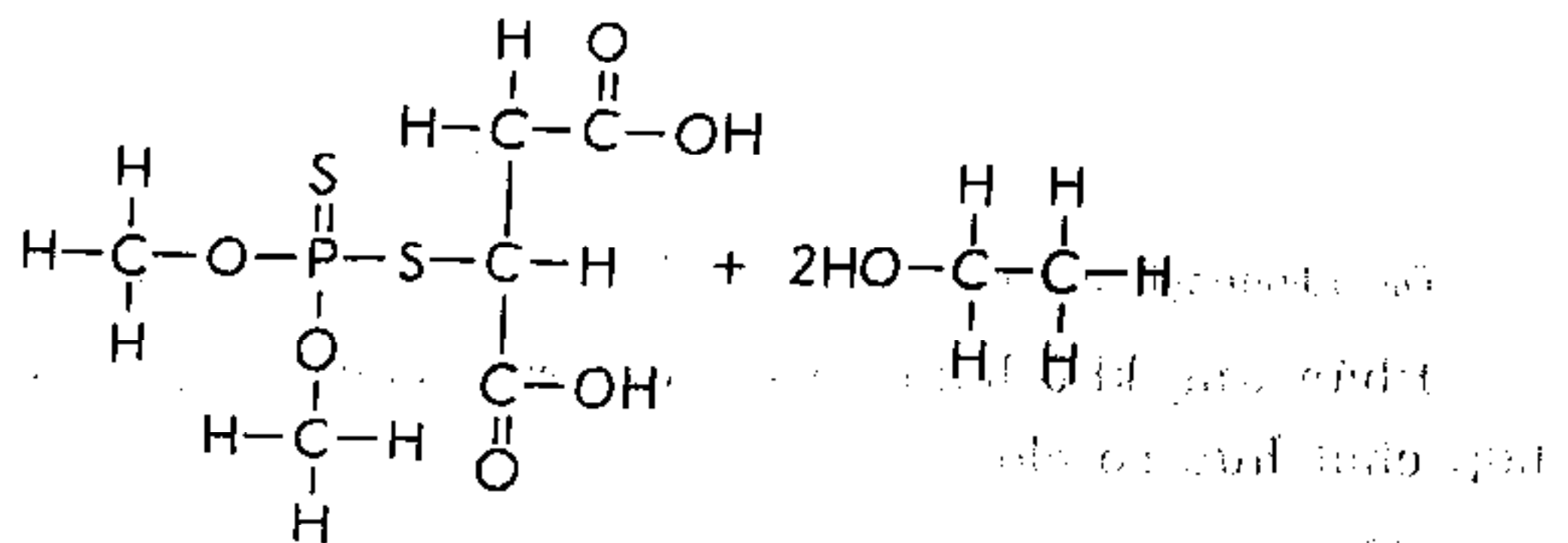
Parathion

đã bị cấm trong hầu hết các mục đích sử dụng từ năm 1991, vì hợp chất này độc đến nỗi chỉ cần một lượng đến 120 mg cũng đủ làm tử vong người lớn và chỉ cần liều lượng 2 mg cũng đủ làm tử vong trẻ em. Hầu hết các tai nạn ngộ độc đã xảy ra chỉ cần bằng con đường hấp thụ qua da và kể từ khi người ta biết sử dụng parathion, đã có đến hàng mấy trăm người bị chết bởi parathion.

Ngược lại, malathion biểu hiện nhiều khác biệt trong công thức cấu trúc và có thể dẫn đến các sự khác biệt trong tính chất của loại thuốc trừ sâu photphat hữu cơ. Malathion có hai liên kết cacboxyeste có khả năng thủy phân bởi các enzym cacboxy để trở thành sản phẩm hầu như không độc qua phản ứng sau đây:

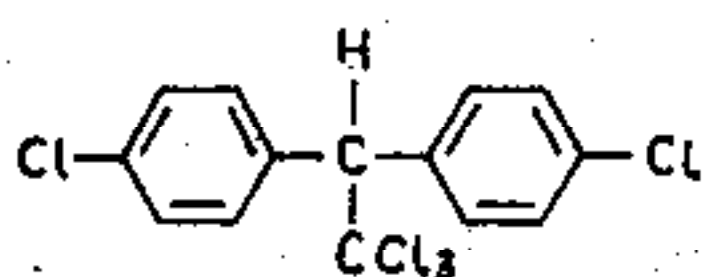


Malathion



Các enzym đi kèm theo quá trình thủy phân malathion chỉ có trong loài động vật có vú nhưng lại không có ở sâu bọ côn trùng, do vậy loài động vật có vú có thể không bị nhiễm độc bởi malathion, trong khi đó các loài côn trùng lại không có khả năng miễn độc đối với malathion. Kết quả là malathion có tính năng trừ sâu chọn lọc. Thí dụ, mặc dù malathion là một loại thuốc trừ sâu rất hiệu quả, nồng độ LD₅₀ (liều lượng đòi hỏi để làm chết 50% đối tượng thử nghiệm) cần thiết đối với chuột đực to thì lại lớn hơn 100 lần so với sử dụng parathion. Điều này phản ánh độ độc đối với loài động vật có vú của malathion thấp hơn so với một số loại thuốc trừ sâu photphat hữu cơ độc hơn, như parathion.

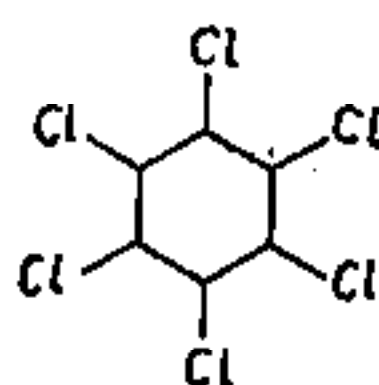
Hợp chất hữu cơ clo DDT (diclodiphenyltricloetan hay (1,1,1-tricloro-2,2-di-(4-clophenyl)-etan) đã từng là một loại thuốc bảo vệ thực vật quen biết có cấu trúc như sau:



Diclodiphenyltricloetan (DDT)

Người ta đã sử dụng những khối lượng lớn hợp chất này sau Chiến tranh Thế giới thứ II. Mặc dù độ độc của nó thường thấp, nhưng độ bền và khả năng tích lũy của nó trong thực phẩm đã dẫn đến việc cấm sử dụng DDT ở Mỹ. Tuy vậy, ở các nước khác người ta vẫn chưa cấm triệt để việc sử dụng hợp chất này.

Trong vấn đề ô nhiễm nước và sức khỏe đi kèm theo việc sản xuất thuốc trừ sâu, còn có hexaclobenzen, một hợp chất bền phân hủy có công thức cấu tạo như sau:



Hexaclobenzen

Hợp chất này được sử dụng làm nguyên liệu ban đầu để tổng hợp các loại thuốc trừ sâu khác và người ta cũng thường xuyên tìm thấy nó trong nước.

Sản phẩm diệt cỏ danh tiếng nhất là các dẫn xuất của polyclodibenzo-diôxin, các hợp chất được tổng hợp từ dibenzo-p-diôxin, chúng

có cấu trúc cơ bản tương tự như TCDD (2,3,7,8 tetraclođibenzô-*p*-đioxin) ở hình IV-5, nhưng chúng có số nguyên tử clo và cách bố trí các nguyên tử clo trên cấu trúc mạch vòng khác nhau. Thông thường người ta vẫn gọi chúng là đioxin và các hình thái này có ý nghĩa đáng kể về mặt độc hại theo quan điểm môi trường.

Từ 1 đến 8 nguyên tử clo có thể được thế vào các nguyên tử hydro ở dibenzô-*p*-đioxin và khả năng có thể tạo ra đến 75 dẫn xuất clo. Trong số đó, chất ô nhiễm đáng chú ý nhất và là chất thái nguy hại nhất đó là 2,3,7,8-tetraclođibenzô *p*-đioxin (TCDD), thường được gọi đơn giản là "đioxin". Hợp chất này là một trong những chất độc hại nhất trong tất cả các chất tổng hợp đối với một số động vật.

Trong chiến tranh ở Việt Nam trước đây, Mỹ đã sử dụng một số loại chất diệt cỏ, với tên gọi theo nhãn ngoài bao bì như sau:

- Chất da cam - một hỗn hợp có tỉ lệ 1/1 của các chất 2,4-D (2,4-dicloro phenoxyaxetic axit) và 2,4,5-T (2,4,5-tricloro phenoxyaxetic axit). Trong suốt cuộc chiến tranh, người Mỹ đã sử dụng tới 44,338 triệu lít (61% trong tổng số các chất độc đã được sử dụng), tương đương với 170 kg dioxin - hợp chất cực độc phát sinh trong quá trình sản xuất 2,4,5-T.

- Chất trắng - một hỗn hợp của 2,4-D và picloran được sử dụng tới 12,835 triệu lít.

- Chất xanh lam - hỗn hợp của natri etimetyl arsenat (Na cacodylate) và dimetylarsenic axit (acodylic) được sử dụng tới 8,182 triệu lít.

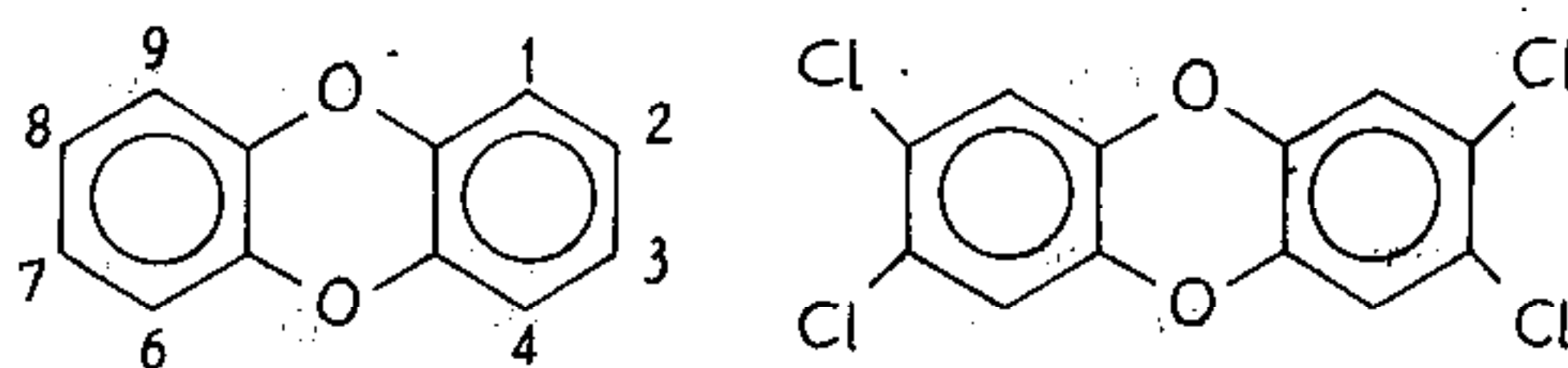
TCDD được tạo ra trong quá trình sản xuất một số hợp chất thơm và các hợp chất hữu cơ halôgen có chứa oxy như các chất diệt cỏ clorophenôxy và heaxaclophen mà cho đến những năm 1960 người ta vẫn còn sử dụng quá trình sản xuất này.

Các thuốc diệt cỏ loại clorophenôxy có 2,4,5-triclophenôxyaxêtic axit (2,4,5-T) và 2,4-dicloro phenylaxetic axit (2,4-D) đã được sản xuất trên phạm vi rộng để diệt cỏ dại, một số loại cây và làm chất gây rụng lá trong ứng dụng quân sự.

Nói chung, các loại thuốc bảo vệ thực vật sau khi sử dụng vẫn tồn lưu phần nào trong sinh vật, sau khi sinh vật chết, cùng với lượng tồn lưu trong đất sẽ được nước cuốn trôi và cuối cùng lưu lại trong các nguồn nước. Tác động của các chất diệt cỏ (đặc biệt là chất độc màu da cam) trong chiến tranh

ở Việt Nam mà người Mỹ đã dùng suốt trên các vùng trồng lúa, vùng rừng ngập mặn, các cánh rừng Trường Sơn còn gây nên những hậu quả lâu dài.

Hexachlorophen diệt nấm và diệt khuẩn đã có thời kỳ được sử dụng rộng rãi cho cây trồng trong sản xuất rau quả, bông và cũng đã được sử dụng như là một tác nhân chống khuẩn trong các sản phẩm chăm sóc sức khỏe cá nhân, (một ứng dụng đã bị đình chỉ bởi ảnh hưởng độc hại do có khả năng gây nhiễm độc TCDD).



Dibenzo-p-diôxin

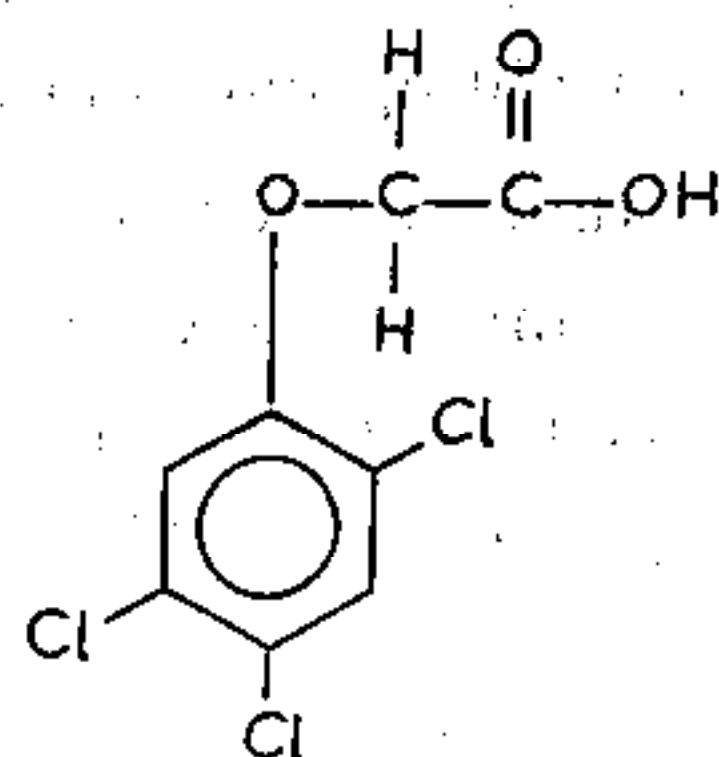
2,3,7,8-têtraclobenzô-p-diôxin

Hình IV-5. Dibenzo-p-dioxin và 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-dioxin (TCDD), thường được gọi là "diôxin". Trong cấu trúc của dibenzo-p-diôxin, mỗi số nói đến một nguyên tử cacbon mang số mà ở đó một nguyên tử hydro liên kết và các tên gọi của cacbon ở đó có nhóm khác đã thay thế các nguyên tử hydro, như đã thấy qua cấu trúc và tên gọi của 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-diôxin

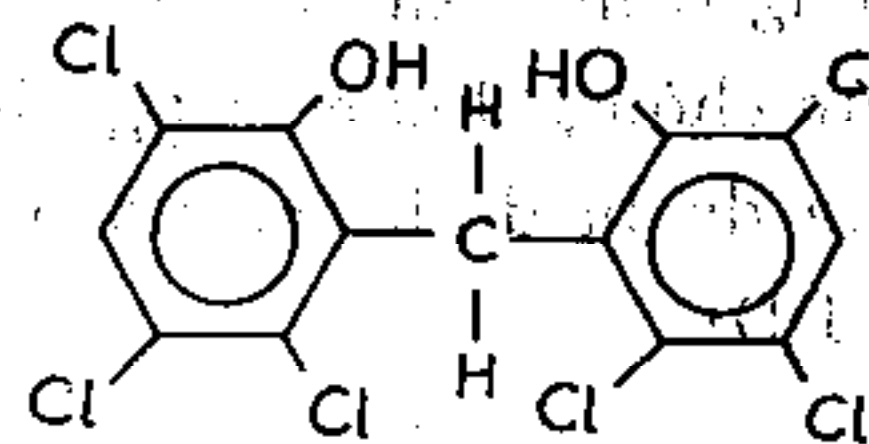
TCDD có áp suất hơi rất thấp, chỉ bằng $1,7 \cdot 10^{-6}$ mmHg ở 25°C , điểm nóng chảy cao, ở 305°C và khả năng tan trong nước chỉ đạt $0,2 \mu\text{g}/\text{lít}$. Hợp chất này ổn định nhiệt đến khoảng 750°C , độ ổn định hóa học cao và khả năng phân hủy sinh học rất kém. Hợp chất này rất độc đối với một số động vật, với liều lượng LD_{50} chỉ vào khoảng $0,6 \mu\text{g}/\text{kg}$ khối lượng cơ thể, khi thử nghiệm trên loài lợn đực guinea.

Độc tính cao của nó được thể hiện bởi khả năng tích lũy trong cơ thể ở liều lượng không gây tử vong nhưng lại gây ra những tổn thương lâu dài trong các bộ phận của cơ thể, dẫn đến ung thư, quái thai, nhiễm độc phôi thai, đột biến gen... chỉ với hàm lượng vô cùng nhỏ. TCDD đã gây nhiễm độc cho hàng chục ngàn người ở những nơi sản xuất và sử dụng nó.

Bởi lẽ về bản chất hóa học, TCDD là hợp chất bền vững, cho nên nó cũng là một loại chất gây ô nhiễm môi trường bền vững và là một chất thải nguy hiểm cần có mối quan tâm đáng kể. Nó đã được tìm thấy ở các nơi có xử lý chất thải bằng cách thiêu đốt ở một số đô thị và nó được coi là chất ô nhiễm



2,4,5-trichlorophenoxy-axêtic
axít (và các este)

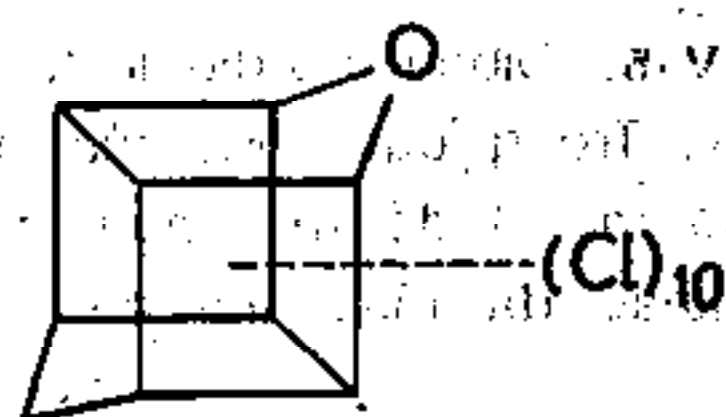


Hexaclorophen

Hình IV-8. Hai hợp chất hóa học được tạo ra do kết quả
của sản xuất sản phẩm ô nhiễm TCDD

môi trường thường thấy ở những nơi
không xử lý chất thải đúng mức.

Một trong các thảm họa môi trường
lớn hơn bao giờ hết do kết quả của việc
sản xuất thuốc trừ sâu có chứa hợp chất
kepone, công thức cấu trúc của nó như ở
hình bên.



Kepone

Sản phẩm trừ sâu này đã được sử
dụng để trừ diệt sâu rầy chuối, sâu thuốc
lá, kiến và gián. Kepone biểu thị khả năng độc cấp tính, độc lâu dài, và độc
tích lũy trong chim muông, trong các loài gặm nhấm và cả với con người;
người ta đã khẳng định rằng nó chính là nguyên nhân gây ung thư cho loài
gặm nhấm. Sản phẩm này đã được sản xuất ở Hopewell bang Virginia trong
giữa thập kỷ 70. Trong thời gian này, nhiều công nhân bị nhiễm độc kepone
và đã bị dị ứng, kết quả là họ đã phải chịu thiệt thòi về sức khỏe. Nhà máy
đã thường xuyên thải chất thải có chứa kepone vào hệ thống thải của thành
phố Hopewell. Hơn 5.400 kg kepone đã được đưa vào hệ thống thải trong suốt
những năm nhà máy hoạt động. Dòng nước thải đổ vào sông James, kết quả
là làm phân tán môi trường độc hại trên phạm vi rộng và gây độc cho các cơ
thể sống dưới nước. Để có thể xử lý được mức nhiễm độc nước sông như thế
phải cần đến việc khử độc 135 triệu m³ bùn thải dưới sông và cần đến chi
phí hàng nhiều tỉ đôla.

b. Xà phòng và các chất tẩy rửa (detergents)

Xà phòng, các chất tẩy rửa và các chất trợ tẩy rửa

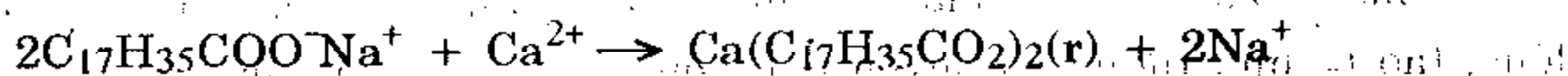
Xà phòng, các chất tẩy rửa và các chất hóa học phụ trợ là những nguồn tiềm tàng các chất ô nhiễm dạng hữu cơ. Những chất ô nhiễm này sẽ được nói đến một cách vắn tắt như dưới đây.

Xà phòng là những muối của các axit béo bậc cao như natri stearat $C_{17}H_{35}COONa^+$. Tác động làm sạch của xà phòng phần lớn là do năng lực chuyển thành thể một đặc tính hai mặt của các anion xà phòng. Mỗi ion xà phòng bao gồm một đầu ion cacboxyl và một đuôi dài hydrocacbon:



Khi có mặt dầu, chất béo và các chất hữu cơ không tan trong nước, "đuôi" anion có xu hướng hòa tan trong chất hữu cơ, trong khi đó "đầu" của nó vẫn còn tồn tại trong dung dịch nước. Do vậy, xà phòng có khả năng tạo nhũ tương hay làm lơ lửng vật chất hữu cơ trong nước. Trong quá trình này, các anion tạo ra các mixel xà phòng dạng keo. Xà phòng làm giảm sức căng bề mặt của nước và tạo cho nước có khả năng thấm ướt hơn.

Khi được sử dụng như là một tác nhân làm sạch. Nhược điểm chủ yếu của xà phòng là nó phản ứng với các anion hóa trị hai và tạo ra các muối không tan của axit béo:



Sản phẩm không hòa tan này, thường là muối của magiê hoặc canxi, chúng hoàn toàn không còn hiệu quả của một tác nhân làm sạch nữa. Hơn nữa, "thể sáp" không hòa tan tạo ra những cặn bẩn bám lên vải và trong máy giặt. Nhưng nếu dùng đủ xà phòng, tất cả các cation có thể bị khử bởi phản ứng của nó với xà phòng và nước có chứa dư lượng xà phòng sẽ có được những phẩm chất làm sạch tốt hơn. Đây là cách thông thường sử dụng khi xà phòng được dùng trong chậu rửa hoặc bể giặt, ở đó các muối canxi và magiê không hòa tan đều có thể trừ khử được. Tuy nhiên, trong các ứng dụng như giặt giũ quần áo vải sợi, nước cần phải được làm mềm qua việc khử canxi và magiê hoặc các phức chất của chúng bằng các chất như polyphosphat.

Mặc dù có việc hình thành các muối canxi và magiê không tan khi sử dụng xà phòng làm tác nhân làm sạch vải sợi, đồ dùng và hầu hết các vật liệu khác, theo quan điểm môi trường, việc sử dụng xà phòng vẫn không phải là vấn đề môi trường đáng quan tâm, bởi lẽ, ngay khi xà phòng đi vào hệ thống nước thải hay hệ thống thủy quyền, nó thường kết tủa thành muối canxi và magiê, sau đó bị phân hủy sinh học và xà phòng được loại trừ hoàn

toàn ra khỏi môi trường. Do vậy ngoài việc tạo thành váng bọt, xà phòng không phải là nguyên nhân gây ra các vấn đề cơ bản làm ô nhiễm nước.

Các chất tẩy rửa tổng hợp khác với xà phòng là chúng có những tính năng làm sạch tốt và không tạo ra muối không hòa tan với các ion "cứng" như canxi và magiê. Các chất tẩy rửa tổng hợp có ưu điểm hơn là tạo ra muối của các axit tương đối mạnh và do vậy chúng không kết tủa để tạo ra các chất không tan, một trong các đặc tính không mong muốn của xà phòng.

Các chất tẩy rửa

Các chất tẩy rửa là những chất có hoạt tính bề mặt cao, hòa tan tốt trong nước và có sức căng bề mặt nhỏ. Chúng được sử dụng trong nhiều ngành công nghiệp và trong sinh hoạt gia đình (tẩy, rửa, giặt, phân tán, tuyến nổi, ...).

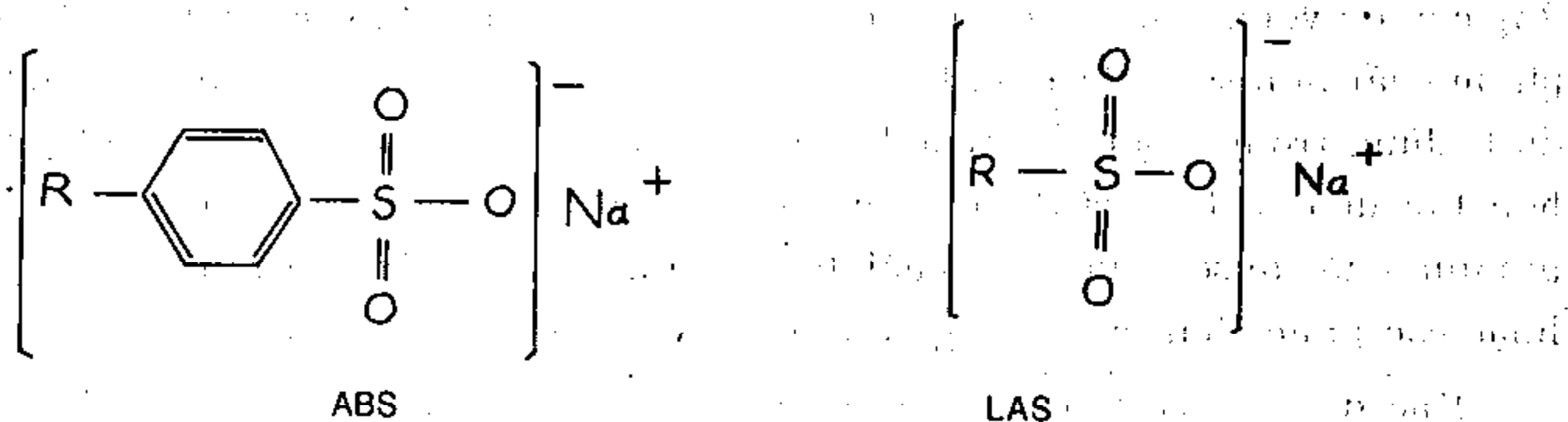
Thông thường chất tẩy rửa có chứa một nhóm chính là các chất hoạt động bề mặt (10 đến 30%), các chất phụ gia 12% và một số các chất độn khác.

Tùy theo dạng của nhóm cơ cực, người ta phân biệt các chất tẩy rửa thành loại anion, cation và không ion hóa.

Hàng năm thế giới sản xuất khoảng 25 triệu tấn chất tẩy rửa khác nhau.

* Chất hoạt động bề mặt là những chất làm giảm sức căng bề mặt chất lỏng, tạo ra nhũ tương và huyền phù bền với các hạt cấu ghét nhờ đó mà chất bẩn được tách ra khỏi vải. Có nhiều loại chất hoạt động bề mặt khác nhau:

Chất hoạt động bề mặt anion được sử dụng phổ biến nhất trong thành phần các chất tẩy rửa là ABS (alkyl benzen sunfonat) và LAS (linear alkyl sunfonat).

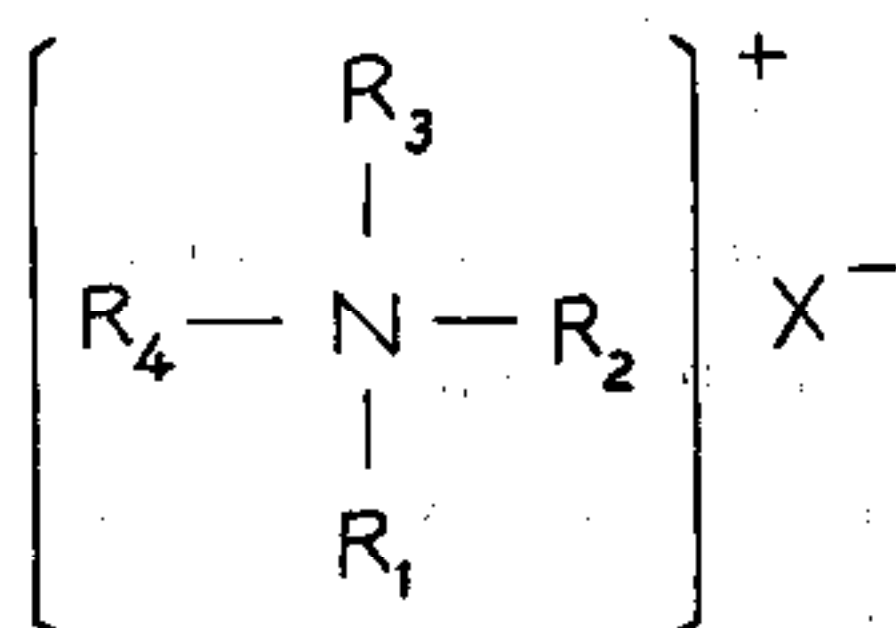


Tùy theo anion có trong chất hoạt động bề mặt LAS mà ta có:

Alkansunfonat $R - \text{SO}_3\text{Na}^+$, alkancacboxylat $R - \text{COO}^- \text{Na}^+$, alkylsunfat $R - \text{O} - \text{SO}_3\text{Na}$, trong đó R là nhóm hydrocacbon (12 đến 18 carbon).

Chất hoạt động bề mặt cation điển hình là alkylamôniumsalza $R_x - \text{NH}_4^+$

X với $R \geq C_8$; $X = 1 \div 4$.



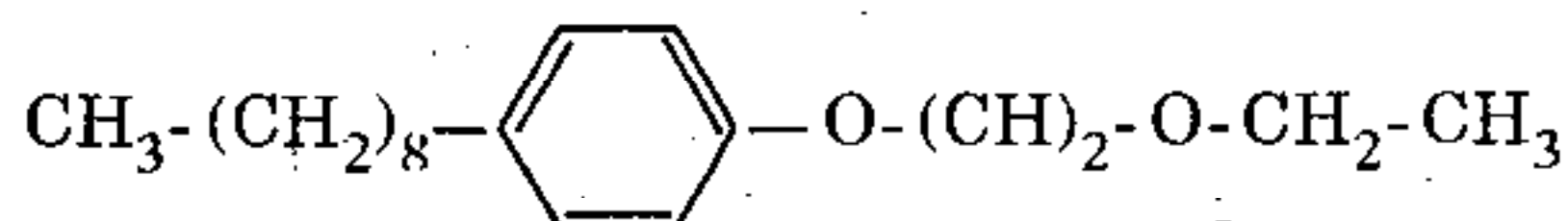
trong đó:

R_1, R_2, R_3 - hydrocarbon mạch thẳng;

R_4 - mạch hydrocarbon có nhân thơm;

X - halogen hoặc nhóm axit.

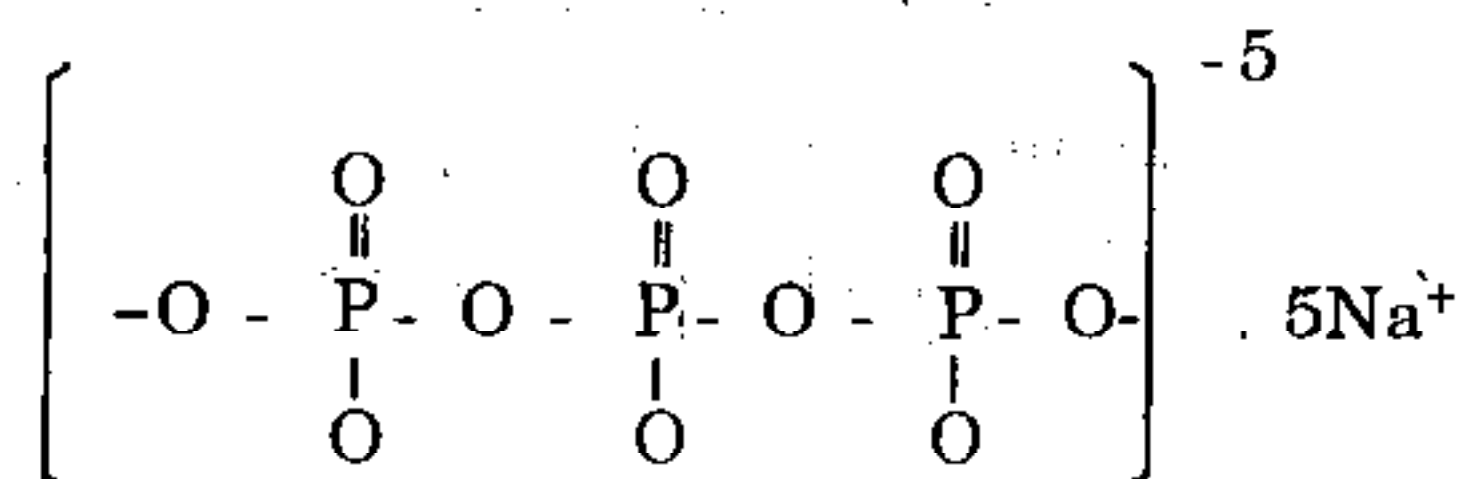
Chất hoạt động bề mặt không ion được sử dụng phổ biến là:



Tùy theo chất liệu cần tẩy rửa mà người ta sử dụng các loại chất hoạt động bề mặt khác nhau. Với bông len hao nước dùng chất hoạt động bề mặt dạng không ion hóa.

Chất phụ gia

Chất phụ gia là một thành phần bổ sung vào chất tẩy rửa, chất phụ gia kết hợp với các ion Ca^{2+} , Mg^{2+} và phản ứng với nước để tạo môi trường kiềm tối ưu cho chất hoạt động bề mặt. Ví dụ, $Na_5P_3O_{10}$ (pentanatri tripolyphosphat) thường là chất phụ gia cho chất tẩy rửa, công thức cấu trúc của nó như sau:



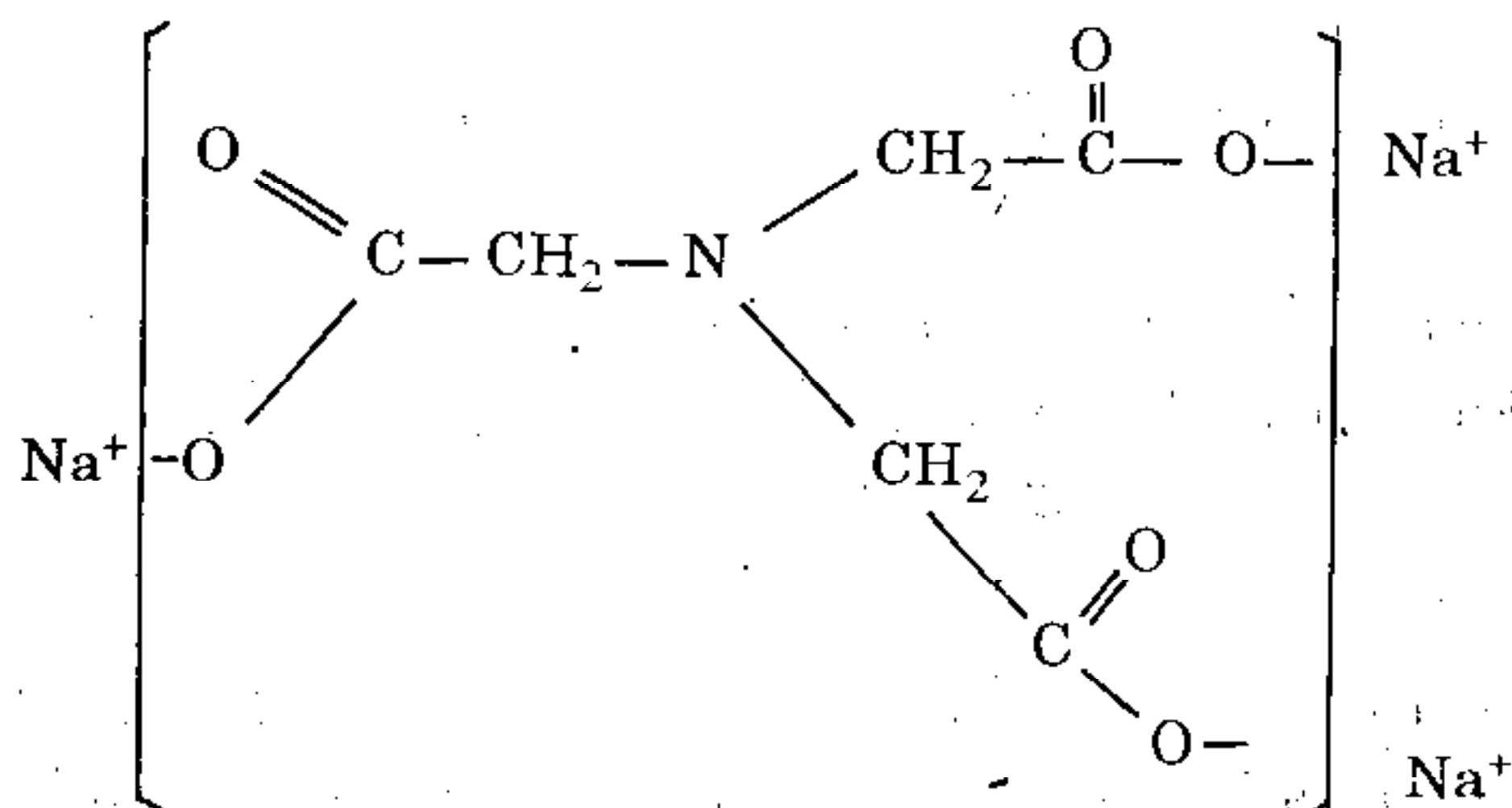
Sự có mặt của các chất phụ gia và chất hoạt động bề mặt trong nước đều ảnh hưởng tới môi trường nước.

Chất hoạt động bề mặt (ABS) có trong thành phần nước thải sẽ gây trở ngại cho quá trình xử lý nước thải do những hạt huyền phù nhỏ, bền vững dưới dạng keo và giảm hoạt tính của các tầng lọc sinh học, cũng như bùn hoạt tính. Hơn nữa, nước thải bị ô nhiễm bởi các chất tẩy rửa sẽ chứa một lượng khổng lồ bọt ở khu vực sản xuất và sử dụng chất tẩy rửa. Các bọt này có thể nhìn thấy được và gây mất thẩm mỹ. Vấn đề này có thể giải quyết được bằng việc thay đổi cấu trúc của chất bề mặt và làm cho chúng dễ có khả năng phân hủy sinh học. Hiện nay nhiều nước trên thế giới đã sử dụng LAS thay thế ABS làm chất hoạt động bề mặt.

Pôlyphôtphat bị phân hủy nhanh nhờ quá trình thủy phân sau:



HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- không độc hại cho người và động vật nhưng là chất dinh dưỡng cho thực vật bậc thấp trong nước, gây hiện tượng ô nhiễm nước do tạo điều kiện phát triển nhanh các loài rong rêu trong nước. Người ta đã thử thay thế pentanatriphôphat bằng NTA (natritrixetic) $\text{N}(\text{CH}_3\text{COONa})_3$, công thức cấu tạo của nó như sau:



Chất phụ gia này có giá thành rẻ, dễ bị phân hủy sinh học, nhưng khi bị nghi là chất sinh quái thai nên đã bị đình chỉ sử dụng.

Ngoài ra còn có một số thành phần phụ gia khác như chất chống ăn mòn (natri silicat), chất hòa tan (natri sunfat), chất ổn định bọt (các amit), chất gây lơ lửng CMC (cacboxylmetylcellulo)...

c. Các chất hữu cơ tổng hợp khác

Tất cả các chất hữu cơ có trong nước (không phụ thuộc vào nguồn gốc và ảnh hưởng độc hại nào) đều là những chất tiêu thụ oxy bởi vì chúng không bền và có xu hướng oxy hóa thành các dạng đơn giản hơn. Chúng sẽ lấy oxy hòa tan trong nước để thực hiện quá trình oxy hóa. Do đó ảnh hưởng đến độ hòa tan của oxy trong nước (DO), một số chỉ số rất quan trọng để kiểm soát mức độ ô nhiễm nước do những chất tiêu thụ oxy này. Ngoài ra còn phải kể đến các chỉ tiêu khác như chỉ số nhu cầu oxy hóa học (COD) và chỉ số nhu cầu oxy hóa sinh học (BOD). Các chất này sẽ tiêu thụ oxy tan trong nước nhờ sự trợ giúp của các vi sinh vật. Khi chỉ số DO trong

nước giảm và chỉ số BOD, COD cao, chứng tỏ nước bị ô nhiễm nặng nề bởi các chất hữu cơ tiêu thụ oxy. Các chất này thường có nhiều trong nước thải sinh hoạt, nước thải từ các nhà máy thực phẩm, giấy, thuốc da, đồ hộp, nước tưới tiêu nông nghiệp.... Bảng IV.6 trình bày một số dạng các chất hữu cơ đặc trưng điển hình có thể thấy trong nước.

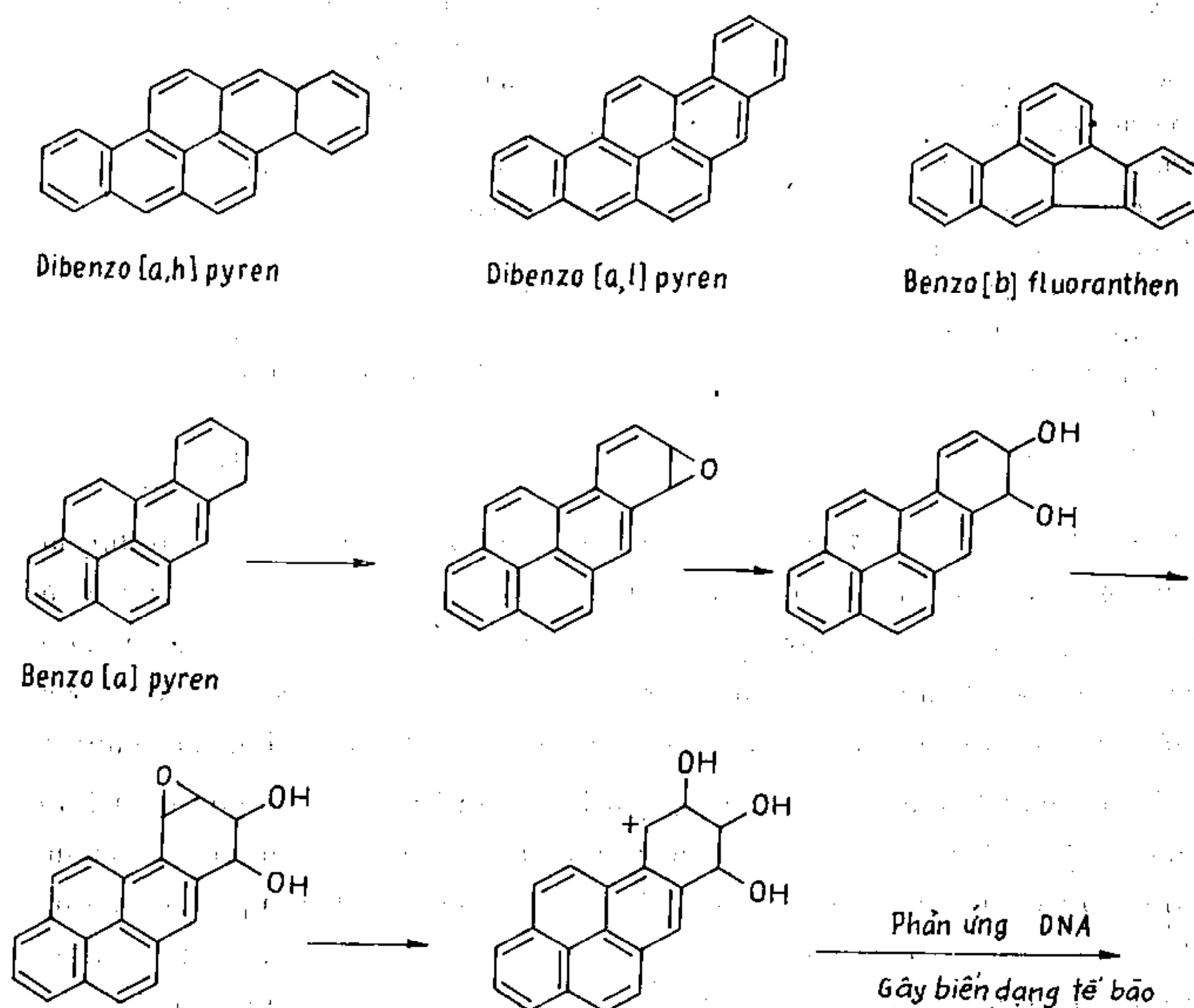
Bảng IV.6. Các chất hữu cơ điển hình ô nhiễm nước [2]

Loại hợp chất hữu cơ	Ví dụ
Hợp chất hydrocacbon	Cyclohexen, benzine, benzen, toluen, styren, naphtalen, benzopyren...
Hợp chất halôgen hydrocacbon	Chloroform, vinylclorua, tetrachloethen, hexachorychohexan, hexachlorbenxen, pôlyclorua, byphenyl
Pôlyclodibenzôdiôxin	2,3,7,8 tetraclo-dibenzôdiôxin
Hợp chất photpho hữu cơ	Tributylphotphat
Hợp chất nitơ hữu cơ	Acrylamid, acrylnitrit, o-nitrotoluen
Hợp chất hữu cơ kim loại	Methylclorua thủy ngân
Hợp chất hữu cơ lưu huỳnh	Methylmercaptan
Chất hoạt động bề mặt	Alkylbenzensunfonat
Alkohole & Ather	2 Ethyl-hexanol, diphenylether
Aldêhyt, keton	Formaldehyd, axêton, axitbenzoic-
Phênol	Phênol, cresol
Hợp chất thiên nhiên	Mỡ, axit amin, lòng trắng trứng

Các hợp chất hữu cơ hydrocacbon mạch thẳng và mạch vòng thường là sản phẩm của dầu mỏ thông qua một chuỗi các quá trình khai thác, vận chuyển, gia công và sử dụng các sản phẩm mà chúng có thể đi vào nguồn nước gây ô nhiễm nước. Vấn đề ô nhiễm dầu trong nước sẽ được bàn đến ở phần sau, ở đây chỉ đề cập đến các loại hợp chất hydrocacbon nói chung.

Khi có mặt trong nước, tốc độ phân hủy sinh học của các hợp chất hữu cơ mạch vòng và mạch thẳng phụ thuộc nhiều vào cấu trúc của vòng cacbon. Những hợp chất hydrocacbon có độ dài của mạch vào loại ngắn và trung bình sẽ bị chuyển hóa bởi hàng loạt các vi sinh, trước hết là các nhóm methyl (CH_3) hoặc các sản phẩm bậc thấp như alcool và aldêhyt, giải phóng điôxyt cacbon và nước. Ngược lại quá trình chuyển hóa sẽ lâu dài và chậm đối với các chất hữu cơ mạch dài, phân tử lượng lớn. Các hợp chất hydrocacbon thơm có phân tử lượng tương đối thấp ($\text{C}_6 - \text{C}_{10}$) như benzen, toluen, xylen, etyl benzen, styren, naphthalen... chúng thường là sản phẩm trung gian hay là sản phẩm cuối của quá trình tổng hợp. Hàng năm con

người thải vào đại dương khoảng $1,5 \div 2$ triệu tấn các chất hữu cơ này. Các hợp chất thơm bậc thấp có thể tiếp tục được vận chuyển đi nhiều nơi trong nước do khả năng dễ hòa tan ($100 - 1800 \text{ g/m}^3$ nước ở 20°C). Trong nước bề mặt và nước uống có khoảng hơn 100 loại hợp chất thơm khác nhau hòa tan trong đó. Ảnh hưởng của các hợp chất thơm này là gây ra mùi vị rất khó chịu trong nước. Tất nhiên chúng sẽ bị phân hủy bởi quá trình quang hóa hoặc sinh hóa. Đối với người và vật, các hợp chất thơm này gây nên các bệnh mãn tính và cấp tính như ung thư, ảnh hưởng tới hệ thần kinh trung ương, mắt và bệnh ngoài da khi tiếp xúc với nước bị ô nhiễm



Hình IV-7. Một vài hợp chất thơm mạch vòng có tác động gây ung thư và cơ chế gây ung thư của benzôpyren.

các chất này. Các hợp chất hydrocacbon đa vòng (PAH) được tổng hợp trong một số trường hợp khi nung nóng các nguyên liệu chứa cacbon và hydro ở nhiệt độ lớn hơn 700°C và không có hơi nước) chúng đi vào pha khí rồi vào pha lỏng mặc dù độ hòa tan của chúng trong nước rất nhỏ (5 µg/l). Do các hợp chất đa vòng này được các hạt keo trong nước hấp phụ hoặc bám trên các chất hoạt động bề mặt, các chất này có khả năng tích tụ rất lớn và chỉ có thể bị phân hủy bởi quá trình oxy hóa quang học hoặc sinh học. Các hợp chất thơm mạch vòng đã được chứng minh rằng có khả năng gây ung thư. Đặc biệt là benzopyren, và một số chất khác được trình bày ở hình IV-7. Nồng độ của chúng trong nước bề mặt $\leq 0,4 \mu\text{g/kg}$, trong các vi sinh dưới nước $\leq 100 \mu\text{g/kg}$ trong đất $3 \mu\text{g/kg}$ và trong cặn lắng của nước nguồn ở vùng công nghiệp tới $3000 \mu\text{g/kg}$. Cơ chế gây ung thư của benzopyren là sự tăng mức chuyển hóa đột biến có tính xúc tác men dẫn tới sự tạo thành các cation trihydrocacbon là chất có thể phản ứng với các thành phần trong nhân của tế bào của DNA (trước hết là RNA).

Các hợp chất hữu cơ halogen trong môi trường là các hợp chất cacbua hydro clorua $\text{C}_1 - \text{C}_4$, polyclorua byphenyl (PCB), hợp chất thuốc trừ sâu chứa clo, các phenol clo cũng như polyclodibenzodioxin (PCDD) và polyclodibenzofuran (PCDF) là những chất vô cùng độc hại.

Những hợp chất hữu cơ halogen phân tử thấp gồm các chất sau: trước hết là các chất tổng hợp dạng $\text{H}_{4-x}\text{CCl}_x$, vinylclorua và các dung môi như 1,2- dicloetan, tricloetan và tetracloetan ... mà sản lượng hàng năm trên thế giới đạt đến 30 triệu tấn/năm. Do khả năng dễ bay hơi và người ta thường sử dụng làm các dung môi nên có thể nói rằng 25% khối lượng này sẽ đi vào môi trường. Việc sử dụng các chất khử trùng có gốc clo trong nước uống có thể tạo ra trihalôgenmetan (như CHCl_3) qua quá trình phân hủy các hợp chất humic. Trong khi các hợp chất hữu cơ halôgen phân tử lượng thấp trong khí quyển bị phân hủy do các phản ứng quang hóa với phân tử ôzôn và do biến đổi với gốc hydroxyl thì trong thủy quyển nó lại bị phân hủy bởi quá trình thủy phân và bởi vi sinh vật.

Bảng IV.7 giới thiệu một số hợp chất hữu cơ halôgen thường gặp và hàm lượng của chúng trong môi trường.

Các hợp chất polyclobiphenyl

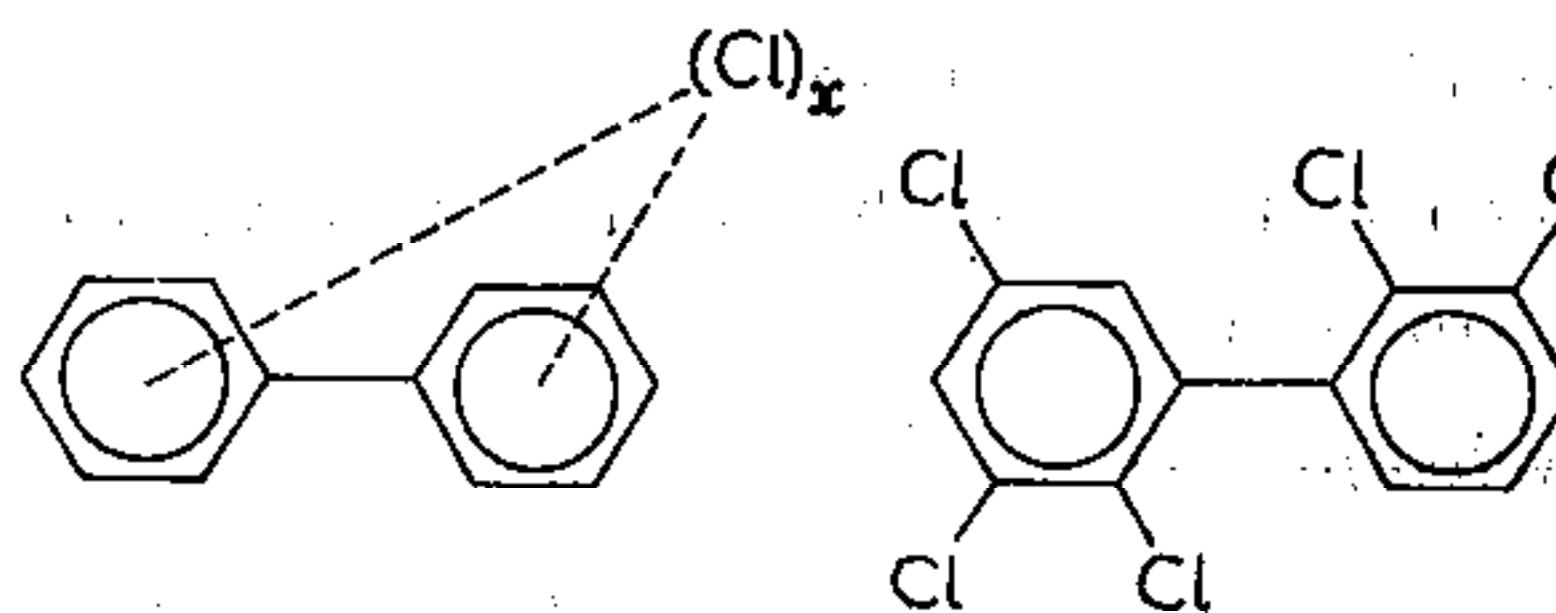
Năm 1966, lần đầu tiên người ta phát hiện ra rằng, các hợp chất polyclobiphenyl (PCB) là những chất gây ô nhiễm, chúng được tìm thấy trong các nguồn nước trên phạm vi toàn thế giới, trong các bãi sa bồi, trong các

Bảng IV.7. Thành phần của một số chất hữu cơ halôgen thường gặp trong môi trường

Hợp chất	Nước biển	Nước bề mặt	Nước ngầm	Tảo	Cá	Động vật biển	Con người (mỡ)
CHCl_3	0,015	0,3	0,5	5	100	20	60
CCl_4	0,005	0,1	0,5	0,5	40	15	20
C_2HCl_3	0,010	0,5	0,5	1	50	6	30
C_2Cl_4	0,010	0,5	1,0	3	40	20	30
$\text{H}_3\text{C} - \text{CCl}_3$	0,010	0,1	0,25	10	15	25	25
PCB	0,1	3	1	2000	25000	10^6	10.000
Hexa-clobenzen	0,01	0,05	-	0,3	20.000	1000	1500

mô tế bào chim và cá. Các hợp chất này tạo ra một nhóm các chất thải đặc biệt quan trọng. PCB được tạo thành khi thay thế từ 1 đến 10 nguyên tử clo vào trong cấu trúc nhân thơm biphenyl (phía trái hình IV-8). Quá trình thay thế này có thể tạo ra 209 hợp chất khác nhau (các chất đồng loại) mà một trong các chất đó được thể hiện ở phía phải hình IV-8.

Các polyclobiphenyl có độ bền hóa học, độ bền nhiệt học và độ bền sinh học rất cao; chúng thường có áp suất bốc hơi thấp và là một chất lưỡng điện. Nhờ các tính chất đó mà người ta đã sử dụng PCB làm dung dịch lạnh cách điện trong các máy biến áp và trong các tụ điện, trong ứng dụng làm thấm thấu bông và sợi amiăng, làm các chất hóa dẻo và làm các chất phụ gia cho một số loại sơn epôxy. Những tính chất tuyệt vời và hữu ích đó đã làm cho các PCB có được nhiều ứng dụng rộng rãi, đồng thời đóng góp vào việc phổ biến và tích lũy PCB trong môi trường. Năm 1976 chính phủ Mỹ đã thông qua "Đạo luật kiểm soát các chất độc hại" và việc sản xuất các chất PCB đã bị đình chỉ, việc sử dụng và phổ biến chúng đã được kiểm soát nghiêm ngặt.



Hình IV-8. Công thức chung của các polyclobiphenyl (phía trái x có thể dao động từ 1 đến 10) và một chất đồng phân 5-clo đặc trưng (phía phải)

Người ta đã đưa ra các hóa chất khác để thay thế cho PCB trong các ứng dụng điện, nhưng việc sử dụng phổ biến PCB trong các trang bị điện lỗi thời và trong các ứng dụng khác vẫn còn là vấn đề cần lưu ý, mặc dù người ta biết rằng các PCB có thể phân hủy được qua các quá trình thiêu đốt đặc biệt.

Askarel là tên gọi riêng của các chất lỏng lưỡng điện có chứa PCB được sử dụng trong các máy biến áp. Các chất lỏng này có chứa từ 50 ~ 70% PCB và có thể chứa đến 30 ~ 60% triclobenzen (TCB). Năm 1989 theo ước tính có đến 100.000 máy biến áp dùng askarel vẫn còn được sử dụng ở Mỹ. Mặc dù chất lỏng lưỡng điện trong các máy biến áp này có thể được thay thế bằng loại chất lỏng vô hại khác để đảm bảo cho chúng vẫn tiếp tục hoạt động. Nhưng các PCB đã được dùng trong lõi và các phần khác của máy biến áp vẫn có xu hướng thấm vào trong chất lỏng thay thế sau nhiều tháng.

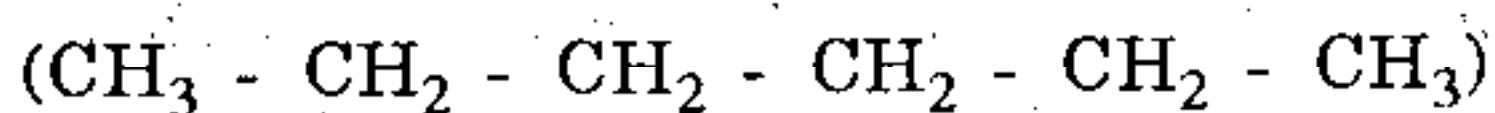
d. Ô nhiễm dầu mỏ

Hiện nay sản phẩm dầu mỏ chiếm khoảng 60% nhu cầu tiêu thụ năng lượng của thế giới. Hằng năm trên phạm vi toàn cầu cần tới khoảng 25 tỷ thùng (150 l/thùng). Lượng tiêu thụ càng lớn thì lượng thất thoát càng tăng do các sự cố, rò rỉ, vận chuyển.... Người ta ước tính hàng năm có khoảng 10 triệu tấn dầu trên thế giới bị thất thoát do sự cố hoặc rò rỉ gây ô nhiễm môi trường.

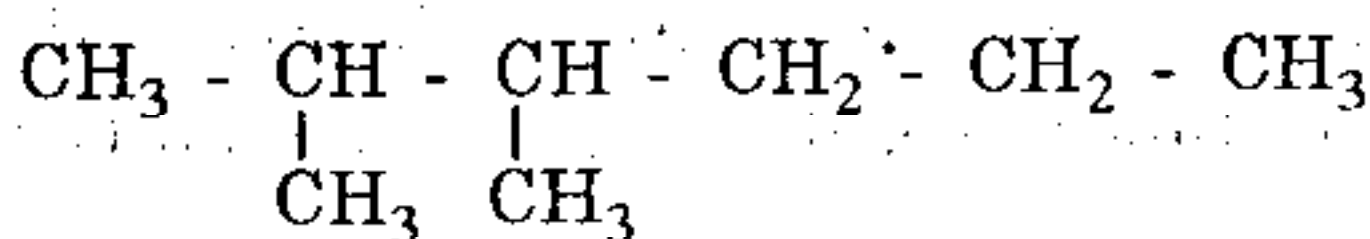
Dầu mỏ là hỗn hợp hóa học của hàng trăm cấu tử với những thành phần chủ yếu gồm: parafin 25%, parafin mạch vòng 20%, các hợp chất thơm 5%, các naphthen thơm, các hợp chất lưu huỳnh 4%, các hợp chất nitơ 1%, còn lại là các hợp chất oxy và các chất phụ trợ.

Một số ví dụ về các hợp chất hóa học có trong dầu mỏ như sau:

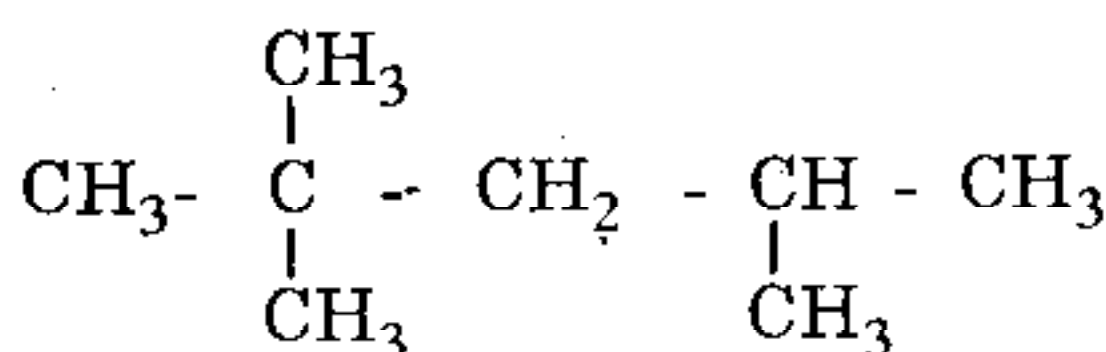
- Parafin:



n-hexan

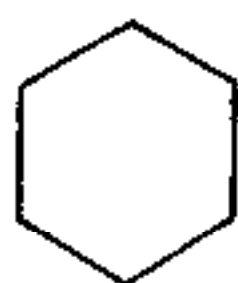


2,3 -dimethylhexan

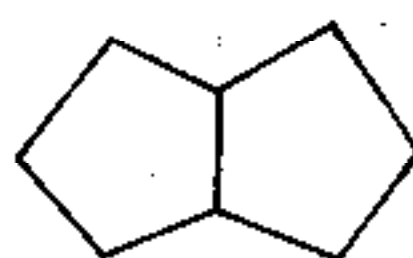


2,2,4 - trimethylpentan

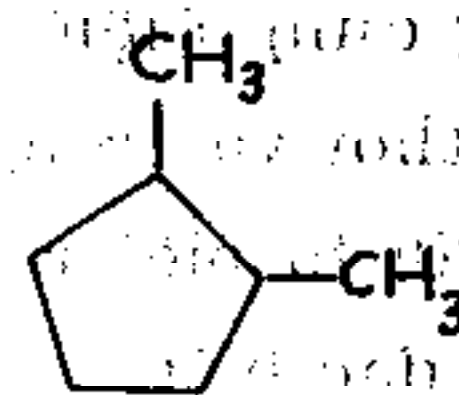
Các parafin mạch vòng:



cyclohexan

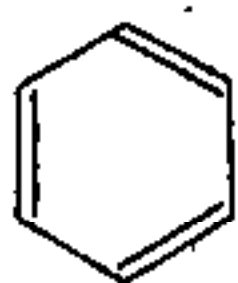


2,3-bicyclooctan

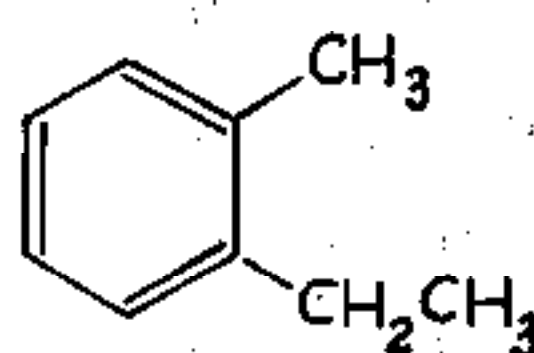


1,2-dimetyl cyclopentan

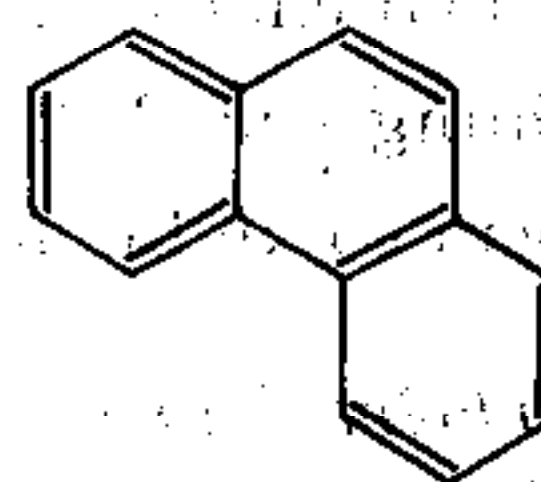
Các hợp chất thơm:



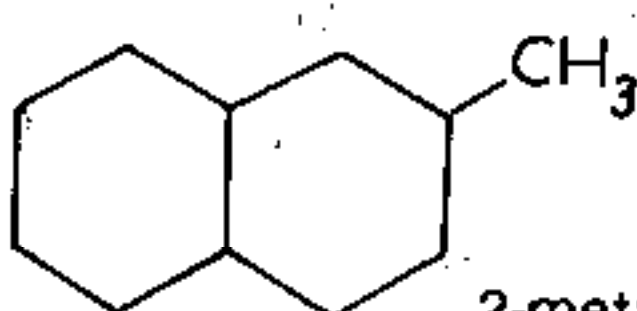
benzen



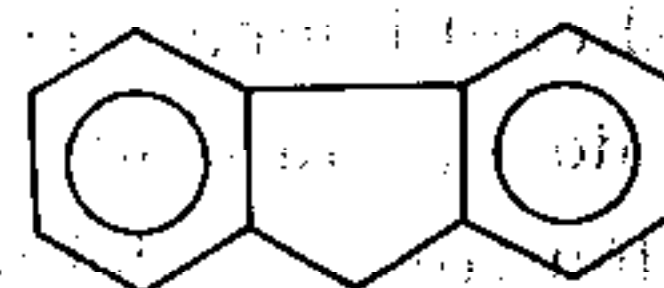
2-metyl etyl benzen



fenanthene



2-metyltetrahydrô naphtalen



fluoreno

Lưu trình của dầu mỏ vào biển và ảnh hưởng tới môi trường

Dầu trong môi trường biển được vận chuyển qua các vùng nhờ gió, dòng hải lưu, sóng thủy triều. Nó còn chịu ảnh hưởng của nhiều quá trình trong tự nhiên như bay hơi, hòa tan, ôxy hóa, nhũ tương hóa... cũng như qua các vi sinh vật biển và các chất cặn lắng. Kết quả chung của các quá trình trên là thành phần của dầu trong biển thay đổi liên tục.

Những thành phần nhẹ của dầu (hợp chất thơm có nhiệt độ sôi thấp, parafin, cycloparafin; có $C < 12$) rất dễ bay hơi. Các hydrocacbon thơm rất dễ hòa tan và được vận chuyển nhờ sự hòa tan. Các parafin rất dễ phân hủy bởi vi sinh còn các cycloparafin mạch vòng và hợp chất thơm lại bền và tốc độ phân hủy chậm (phụ thuộc vào nhiệt độ và nồng độ O_2).

Những thành phần nặng của dầu rất khó phân hủy hay lắng xuống đáy, chúng thường tạo thành những khối nhựa và được sóng đánh vào bờ.

Nguồn gốc ô nhiễm dầu trên biển có thể do các nguyên nhân sau:

- Rò rỉ từ các dàn khoan dầu trên biển
- Rò rỉ từ các nhà máy lọc dầu, chế biến dầu ven biển
- Vận chuyển dầu trên biển (do va chạm, do rửa tàu, bơm dầu và rơi vãi). Trước đây có những tàu chở dầu trọng tải 16.000, 30.000 tấn, hiện nay đã có những tàu lớn với trọng tải 800.000 tấn.

Ô nhiễm nước do dầu mỏ và sản phẩm của chúng (xăng, mazut, dầu bôi trơn...) còn thể hiện qua việc làm giảm tính chất hóa lý của nước (thay đổi màu, mùi, vị), tạo lớp váng mỏng phủ đều mặt biển, ngăn cách biển và khí quyển, ngăn cản sự trao đổi oxy giữa biển và khí quyển, ngăn cản trao đổi nhiệt cũng như tạo ra lớp cản ở đó.

Mùi đặc trưng và vị lạ phát hiện thấy khi nồng độ dầu mỏ và sản phẩm dầu trong nước đạt tới 0,5 mg/l. Các chỉ tiêu hóa học của nước thay đổi mạnh khi hàm lượng dầu mỏ và sản phẩm của nó lớn hơn 100 mg/lít.

Do tính độc hại của dầu và sản phẩm của dầu mà dẫn đến những thiệt hại vô cùng lớn đối với động thực vật có độ nhạy cảm cao sống trong nước nhiễm dầu. Nhiễm độc dầu làm giảm chất lượng thủy hải sản (do xuất hiện vết đen và mùi vị khác). Ở mức nhiễm độc cao hơn sẽ làm sinh vật phát triển không bình thường, phá hoại tập quán di cư, ảnh hưởng đến cá con và ấu trùng, làm giảm dự trữ thức ăn, làm thay đổi vị trí cư trú có thể dẫn tới tiêu vong một số loài...

Quần thể sinh vật trong nước nhiễm bẩn sẽ giảm xuống rất nhanh. Tác động độc hại của dầu với thủy hải sản là do sự phân hủy của dầu trong cơ thể sống. Nếu hàm lượng dầu trong nước khoảng 20 - 30 mg/l thì các hoạt động thuộc về phân xạ có điều kiện của cá bị rối loạn và nếu hàm lượng lớn hơn có thể gây chết cá. Đặc biệt nguy hiểm là sự có hại của các hợp chất thơm có trong sản phẩm dầu. Khi hàm lượng các hợp chất thơm này tới 0,3 mg/l thì quần thể sinh vật sống trong nước có thể chết.

Tuy nhiên, vẫn có quá trình tự làm sạch nước khỏi dầu ô nhiễm do quá trình phân hủy tự nhiên, quá trình phân hủy do vi khuẩn trong nước, quá trình bay hơi các thành phần nhẹ. Nhưng các quá trình trên có đặc điểm là diễn ra với vận tốc cực kỳ thấp và phụ thuộc vào nhiệt độ, độ pH trong nước. Các thành phần hydro các bon nhẹ ($C < 12$) dễ bị bay hơi, bị oxy hóa, còn các thành phần hydrocacbon nặng khó bay hơi sẽ tích tụ lại và lắng xuống

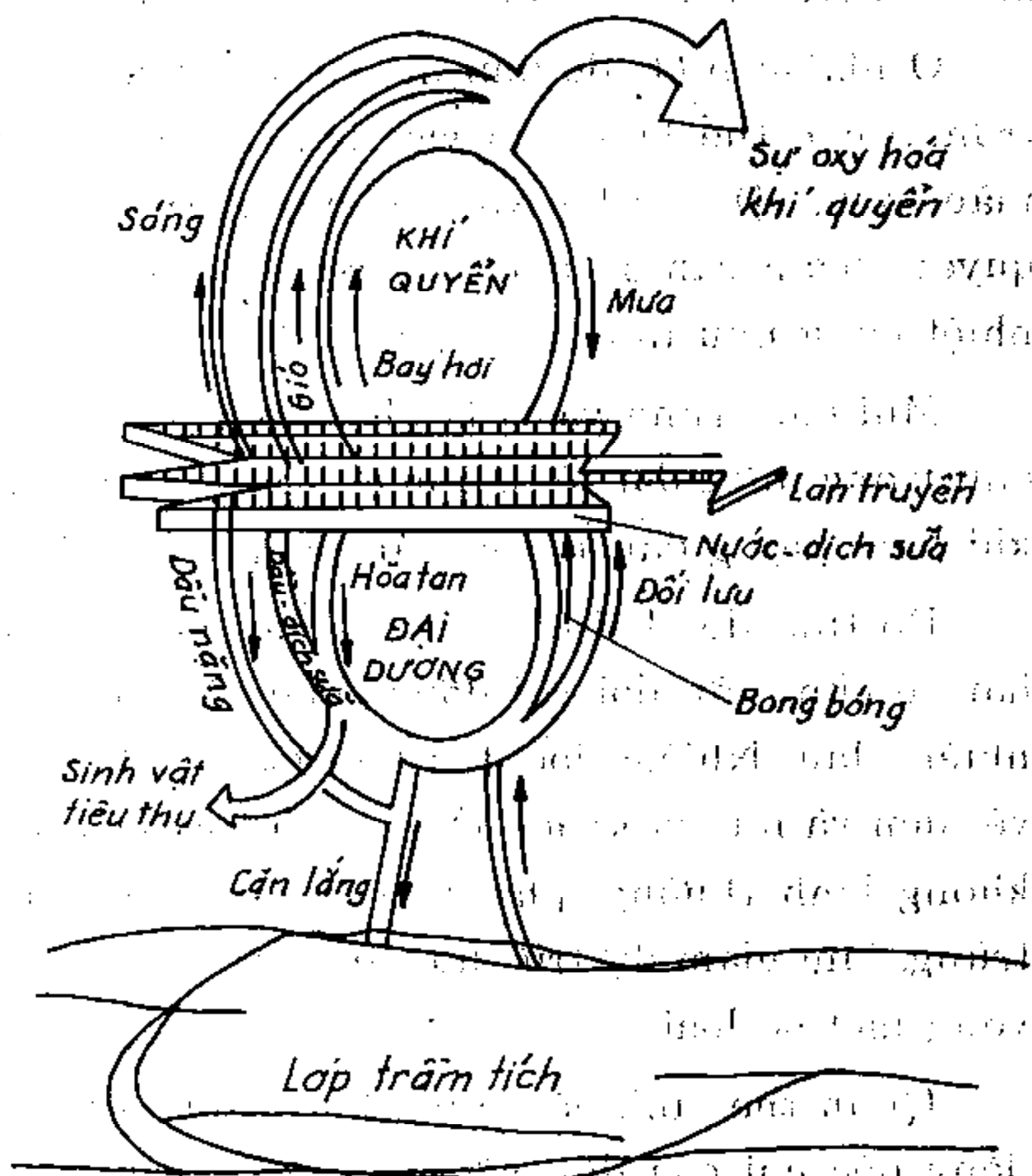
đáy, gây ô nhiễm lớp trầm tích do khả năng khó phân hủy vi sinh.

Khi có sự cố dầu tràn, sẽ tạo nên lớp màng lan truyền nhanh trên mặt nước. Chỉ một tấn dầu thô đã có khả năng loang phủ trên một diện tích 12 km² mặt nước, chỉ một gam dầu mỏ có thể gây bẩn 2 tấn nước hoặc một giọt dầu cũng có khả năng tạo ra một màng dầu dày 0,001 mm trên diện tích 20 m² [16].

Khối lượng màng dầu mỏ trong những ngày đầu sau khi tạo ra sẽ giảm xuống do bay hơi. Với nhiệt độ nước từ 22-27°C thì gần 26% lượng dầu mỏ được bay hơi và với nhiệt độ 2 - 5°C thì chỉ có 12% lượng dầu được bay hơi (với nhiệt độ thấp, khối lượng màng dầu thực tế không giảm theo thời gian). Tiếp theo, lượng màng dầu mỏ sẽ bị oxy hóa, lắng các thành phần hydrocacbon nặng xuống đáy nước. Trong quá trình phân hủy vi sinh dầu mỏ một phần bị oxy hóa, một phần bị phân hủy. Cho tới nay, có khoảng gần 100 dạng vi khuẩn, men và nấm có khả năng oxy hóa các hydrocacbon. Nhiệt độ nước để phân hủy bằng vi sinh đối với dầu mỏ thích hợp nhất là từ 15 - 30°C.

Quá trình phân hủy vi sinh dầu mỏ sẽ tiêu thụ oxy hòa tan trong nước. Trung bình để phân hủy dầu mỏ trong nước ở hàm lượng 1 mg/l sẽ tiêu thụ 0,3 - 3,5 mg O₂.

Quá trình phân ly, dịch chuyển các thành phần hydrocacbon nặng xuống đáy nước xảy ra không ngừng. Các chất này lắng đọng tại đáy nước trong điều kiện hiếm khi sẽ tồn lưu trong một thời gian dài và là nguồn gây ô nhiễm thứ cấp ở đáy biển. Nếu trong điều kiện dư oxy thì thời gian phân hủy hoàn



Hình IV.9a Tác động của thiên nhiên đến sự phân tán và thay đổi (giảm) của vết dầu loang trên bề mặt nước [12]

toàn dầu mỏ cũng kéo dài tới 100 - 150 ngày.

Hàng năm khoảng 10 triệu tấn dầu bị đổ xuống biển, phần lớn không phải do tai nạn thùng tàu mà do quá trình bơm tháo, rót dầu và làm vệ sinh tàu thủy. Ước tính khối lượng dầu do các tàu thải ra biển chiếm 0,67% trọng tải tàu, nghĩa là nếu một tàu chở dầu có trọng tải 50.000 tấn, trong một chuyến hàng sẽ thải ra 335 tấn dầu, 75% số vụ tràn dầu trên thế giới do các hoạt động bình thường của tàu khi giao nhận hàng. Các vụ tai nạn thùng tàu chở dầu chỉ chiếm 10% số vụ tràn dầu nhưng vì khối lượng lớn (25% số vụ > 700 tấn) nên tai nạn tàu dầu thường gây hậu quả ô nhiễm nghiêm trọng, xử lý phức tạp và tốn kém.

Các ảnh hưởng của ô nhiễm dầu lên sinh vật biển bao gồm:

- Hủy hoại vi sinh vật do độc tố trong dầu;
- Gây rối loạn sinh lý làm sinh vật chết dần, tẩm ướt dầu lên da hay lông của các sinh vật biển, giảm khả năng chịu lạnh, hô hấp... hay nhiễm bệnh do hydrocacbon thâm nhập vào cơ thể;
- Thay đổi môi trường sống của sinh vật biển do dầu che phủ, phản ứng không cho oxy và ánh sáng hòa tan vận chuyển trong nước.

Đặc biệt các hydrocacbon thơm có số cacbon nhỏ hơn 10 ảnh hưởng nghiêm trọng đến vi sinh vật biển. Ví dụ, khi nồng độ chất thơm hòa tan bằng 1 ÷ 100 ppm, các vi sinh vật không tồn tại. Khi nồng độ các chất thơm hòa tan bằng 0,1 ppm các ấu trùng không tồn tại. Khi nồng độ các chất thơm hòa tan 10 ~ 100 ppb sẽ phá hoại hệ thống thông tin và sự nhạy cảm của các sinh vật.

Sự thấm ướt dầu gây nguy hiểm cho các loài chim, chúng bị chết rét do bộ lông không còn khả năng giữ nhiệt, hơn thế nữa, chim rỉa lông nhiễm dầu sẽ bị ngộ độc ngấm vào cơ thể.

Còn đối với hydrocacbon nồng độ thấp cỡ ppb sẽ tích tụ khi ngấm vào cơ thể, gây nhiễm bệnh, hoặc các hydrocacbon thơm là các tác nhân gây ung thư.

IV.2.3. Các chất gây ô nhiễm nước dạng vô cơ

Có rất nhiều chất vô cơ gây ô nhiễm nước. Nhìn chung có thể thấy một

số các dạng nhóm điển hình sau:

a. Các loại phân bón hóa chất vô cơ

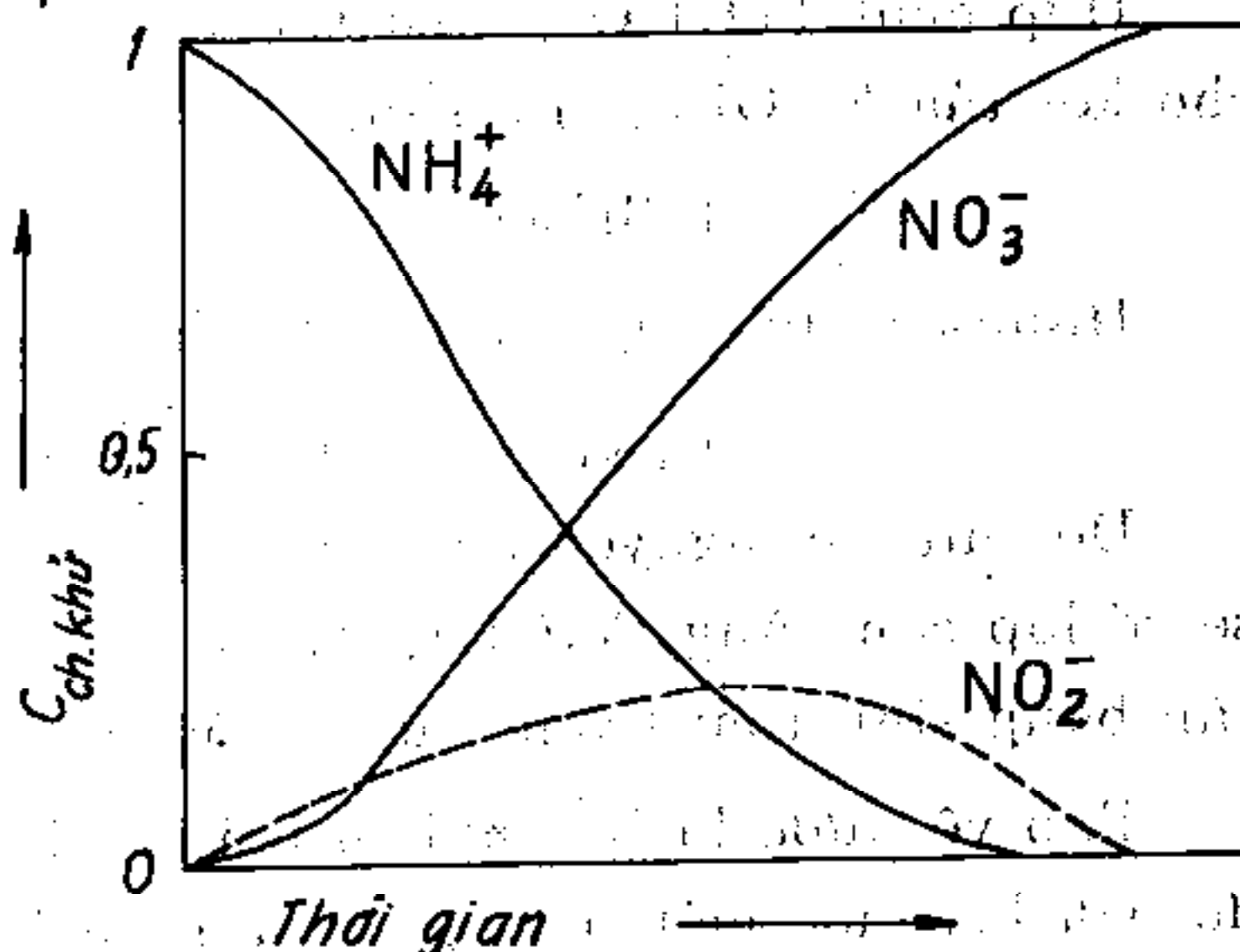
Đó là các hóa chất được bổ xung vào đất cần thiết cho sự phát triển của cây trồng dưới dạng phân bón. Bên cạnh các thành phần chủ yếu như cacbon, hydro và oxy, chúng còn chứa các nguyên tố như N, P, K dưới dạng các hợp chất vô cơ, hữu cơ cùng với các nguyên tố vi lượng khác. Cân bằng giữa các chất dinh dưỡng được cây trồng hấp thụ và các chất dinh dưỡng đưa vào dưới dạng phân bón rất phức tạp, do một phần phân bón đưa vào sử dụng sẽ trôi theo nước, bốc hơi vào khí quyển hoặc bị chuyển hóa thành các dạng khác và lưu tồn trong môi trường.

Việc sử dụng dư thừa các chất dinh dưỡng vô cơ (phốtphat, muối amôn, urê, nitrat, muối kali...) trong quá trình sử dụng phân bón cho cây trồng sẽ gây nên hiện tượng "phì dưỡng" (eutrophication) trong nước bề mặt. Hiện tượng "phì dưỡng" là hiện tượng dư thừa dinh dưỡng trong nước gây nên sự phát triển nhanh của một số loài thực vật bậc thấp như tảo, rong, rêu và các thực vật thân mềm trong nước, trên lớp bề mặt của nguồn nước, sẽ ảnh hưởng tới sự cân bằng sinh học của nước. Các thực vật phát triển do hiện tượng "phì dưỡng" sau khi chết đi sẽ phân hủy trong nước tạo ra một lượng lớn các hợp chất hữu cơ. Những chất hữu cơ này trong quá trình oxy hóa sẽ tiêu thụ một lượng lớn oxy hòa tan trong nước, mà các oxy này khuếch tán từ khí quyển vào trong nước, gây nên hiện tượng thiếu oxy nghiêm trọng (thể hiện qua chỉ số BOD cao). Vùng ở gần các hồ ao (nguồn nước bề mặt), thiếu oxy sẽ xuất hiện các quá trình khử khiến cho nồng độ các chất có tính khử như H_2S , NH_3 sẽ tăng lên. Kết quả là các loại phốtphat sắt (Fe^{+3}) khó hòa tan sẽ chuyển thành phốtphat dễ hòa tan (Fe^{+2}). Các ion kim loại và HPO_4^{-2} sẽ hòa tan trong nước do chuyển hóa từ các chất lắng cặn trong nước và như vậy nguồn nước bề mặt sẽ bị nhiễm độc. Thêm vào đó, xác các thực vật, động vật chết do thiếu oxy sẽ phân hủy các sinh vật sống dưới nước sẽ chết và trở thành vùng đầm lầy. Đó là hiện tượng "phì dưỡng" sinh ra do các chất dinh dưỡng chứa trong nước thải đi vào nguồn nước bề mặt.

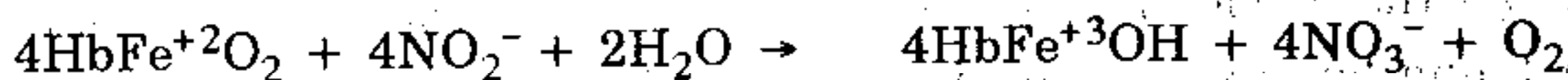
Các hợp chất phân bón nitơ sẽ bổ sung nhiều hợp chất nitơ dưới dạng NO_3^- tiêu thụ nhanh trong đất hoặc các hợp chất nitơ dạng urê hay amôn tiêu thụ dần dần. Một đặc tính cơ bản của các hợp chất nitơ sử dụng làm phân bón là độ hòa tan của chúng trong nước khá lớn, điều này dễ ảnh hưởng tới sự ô nhiễm nước ngầm và nước bề mặt. Hàm lượng nitrat (NO_3^-) trong các dòng sông đang ngày càng tăng chứng tỏ việc tổn thất nitơ từ phân bón trên đồng ruộng ngày càng lớn. Trong khi đó urê và các hợp chất

amôn (NH_4^+) sẽ bị oxy hóa trong nước ngầm tạo thành sản phẩm trung gian là nitrit (NO_2^-) (gọi là quá trình nitrit hóa sinh học). Oxy cần thiết cho quá trình oxy hóa sẽ được lấy từ nguồn oxy hòa tan trong nước và như vậy nguồn nước lại bị ô nhiễm thêm. Hình IV-9 mô tả biến thiên hàm lượng các hợp chất nitơ trong nước theo thời gian.

Do kết quả của quá trình oxy hóa các hợp chất nitơ từ phân bón mà hàm lượng nitrat trong nước sinh hoạt tăng lên rất nhiều. Điều này không có lợi cho sức khỏe con người. Khi hàm lượng nitrat (NO_3^-) trong nước uống cao sẽ có ba tác hại điển hình. Bên cạnh tác hại do ảnh hưởng tới thành ruột nó còn tạo thành nitrit (NO_2^-) gây nên phản ứng khử vi sinh ở dạ dày và đường ruột. Nitrit (NO_2^-) sinh ra sẽ kết hợp với hồng cầu (hêmôglôbin) trong máu sau đó chuyển hóa thành methêmôglôbin, cuối cùng chuyển hóa thành methêmôglôbinamin là chất ngăn cản việc liên kết và vận chuyển oxy, gây bệnh thiếu oxy trong máu và sinh ra bệnh máu trắng:



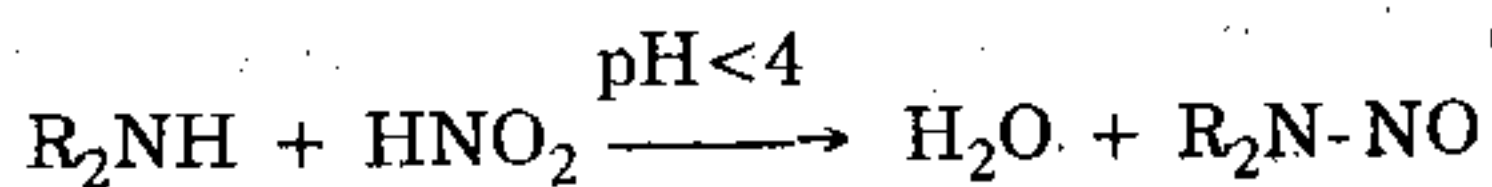
Hình IV-9. Biến thiên nồng độ các hợp chất nitơ trong nước



Hêmôglôbin

Methêmôglôbin

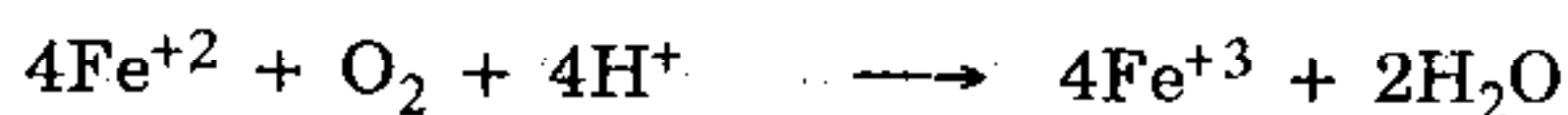
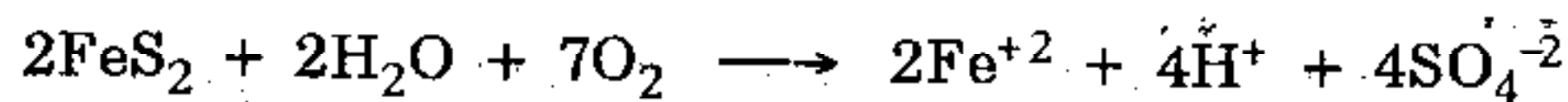
Ngoài ra nitrit có thể nitro hóa các amin và amit ở môi trường axit yếu thành các nitrosamin là nguyên nhân gây ung thư, sinh quái thai v.v.



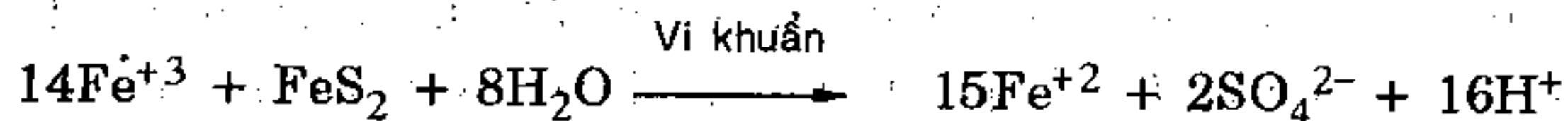
Nitrosamin

b. Các khoáng axit

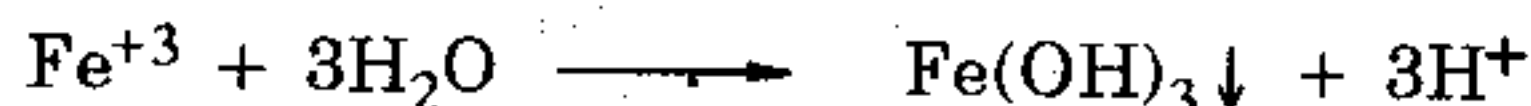
Các khoáng axit là vấn đề lớn trong môi trường nước tương tự như vấn đề mưa axit. Ở các mỏ than, khi không còn khai thác, sẽ có một khối lượng lớn các chất thải đi vào nguồn nước ở địa phương. Đây là kết quả của quá trình oxy hóa FeS_2 (có nhiều trong mỏ). FeS_2 là chất bền trong môi trường thiếu oxy không khí, nhưng khi đã khai thác, tiếp xúc với không khí và có sự tham gia của vi sinh vật sẽ sinh ra phản ứng:



Phản ứng sau xảy ra chậm khi $\text{pH} < 3,5$ nhưng khi có mặt vi khuẩn sắt triobacillius ferroxidants và $\text{pH} = 3,5 \div 4,5$ thì phản ứng xảy ra nhanh hơn với xúc tác là nhiều loại vi khuẩn như metallogenium là loại vi khuẩn có khả năng hòa tan pyrit:



Hợp chất $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ có thể được xem như là một axit, ở $\text{pH} > 3$ sẽ cho kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ như sau:

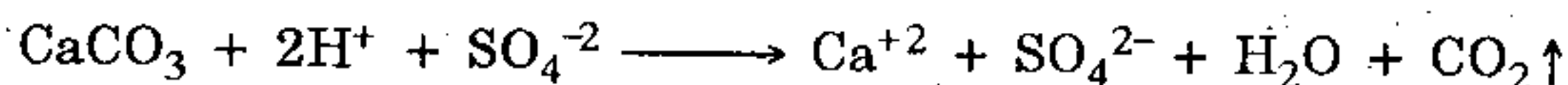


Hằng số cân bằng của quá trình này rất nhỏ

$$K_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = [\text{Fe}^{+3}] [\text{OH}]^3 = 10^{-39}$$

Đó chính là nguyên nhân ở các lòng suối bị ô nhiễm bởi các khoáng axit sẽ có lớp cặn vàng $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Nước sẽ có màu đỏ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ và H_2SO_4 phá hủy cân bằng sinh thái trong nước suối (cá chết, rong tảo chết).

Bảo vệ nước khỏi ô nhiễm bởi các khoáng axit là vấn đề rất khó khăn đối với hóa học môi trường. Những đá cacbonat có thể tham gia vào phản ứng sau đây để trung hòa axit trong nước làm tăng giá trị pH:



Nhưng với sự tăng pH, các $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ có mặt sẽ bao phủ lấy các hạt đá cacbonat, tạo thành một lớp màng khó thâm nhập. Điều này sẽ ngăn cản quá trình trung hòa axit, giảm hiệu quả xử lý.

c. Chất lắng

Quá trình sỏi mòn đất tự nhiên sẽ tăng lượng cặn lắng trong nước. Đây là một dạng ô nhiễm chủ yếu các nguồn nước bề mặt. Người ta thấy rằng lượng chất rắn gây nhiễm nước do sỏi mòn tự nhiên lớn gấp 700 lần lượng chất rắn gây ô nhiễm nước do sinh hoạt.

Nguyên nhân của hiện tượng sỏi mòn là quá trình khai thác mỏ, quá trình xây dựng và phát triển nông nghiệp một cách bừa bãi. Các quá trình này là nguồn tạo nên các chất rắn lắng trong nước.

Các chất lắng này là nguồn quan trọng sinh ra các chất vô cơ, hữu cơ có trong suối, trong nước bề mặt, ở cửa sông và biển. Các chất lắng ở đáy thường ở điều kiện yếm khí, tham gia quá trình khử. Hàm lượng các chất hữu cơ trong cặn lắng lớn hơn trong đất. Chúng có khả năng trao đổi cation với các chất trong môi trường nước.

Các chất lắng và hạt huyền phù rất quan trọng, giống như kho chứa cho các kim loại như Cr, Cu, Mo, Ni, Co, Mn....

d. Các nguyên tố vết trong nước

Đó là những nguyên tố có rất ít trong nước, chỉ nhỏ hơn vài ppm, chúng thường là các kim loại (Pb, Cd, Hg, Se...) hoặc các á kim (Se, Sb...). Một số là chất dinh dưỡng cho cơ thể sống của động thực vật. Tất nhiên chỉ cần thiết ở mức độ rất thấp, còn khi ở nồng độ cao chúng lại là những chất gây nhiễm độc rất mạnh. Ví dụ như các kim loại nặng, khi hàm lượng cao có thể tác động đến các gốc sunfat trong enzym, làm vô hiệu hóa các enzym hoặc phong tỏa màng tế bào, ngoài ra chúng còn có xu hướng tạo kết tủa với các muối hoặc làm xúc tác cho một số quá trình phân hủy - Các prôtein có nhóm axit cacboxyl ($-\text{CO}_2\text{H}$) và nhóm amin ($-\text{NH}_2$) là những nhóm dễ liên kết với các kim loại nặng. Các kim loại Cd, Cu, Pb, Hg liên kết với màng tế bào, ngăn cản quá trình vận chuyển vật chất qua màng gây ảnh hưởng tới quá trình trao đổi chất. Điều này sẽ được trình bày rõ hơn trong phần Độc hóa học môi trường.

Một số nguyên tố vết gây ô nhiễm nước và nước thải được trình bày ở trong bảng IV.8 dưới đây.

Bảng IV.8. Các nguyên tố vết gây ô nhiễm nước và nước thải [1]

Nguyên tố	Nguồn gốc	Tác hại
Arsen As	Có trong thành phần của các loại khoáng, thuốc trừ sâu, chất thải hóa học	Độc, có khả năng gây ung thư
Cadinium Cd	Chất thải công nghiệp, chất thải trong khai thác quặng, mạ kim loại, ống dẫn nước	Thay thế kẽm trong quá trình sinh hóa, gây huyết áp cao, đau thận, phá hủy các mô và tế bào máu, nhiễm độc các sinh vật dưới nước
Beryllium Be	Năng lượng hạt nhân, thanh và công nghiệp vũ trụ	Nhiễm độc mãn tính, có thể gây ung thư
Crôm Cr	Mạ kim loại, nước thải của sản phẩm gốc crôm	Viêm ngứa da (Cr^{+6}), nổi mụn

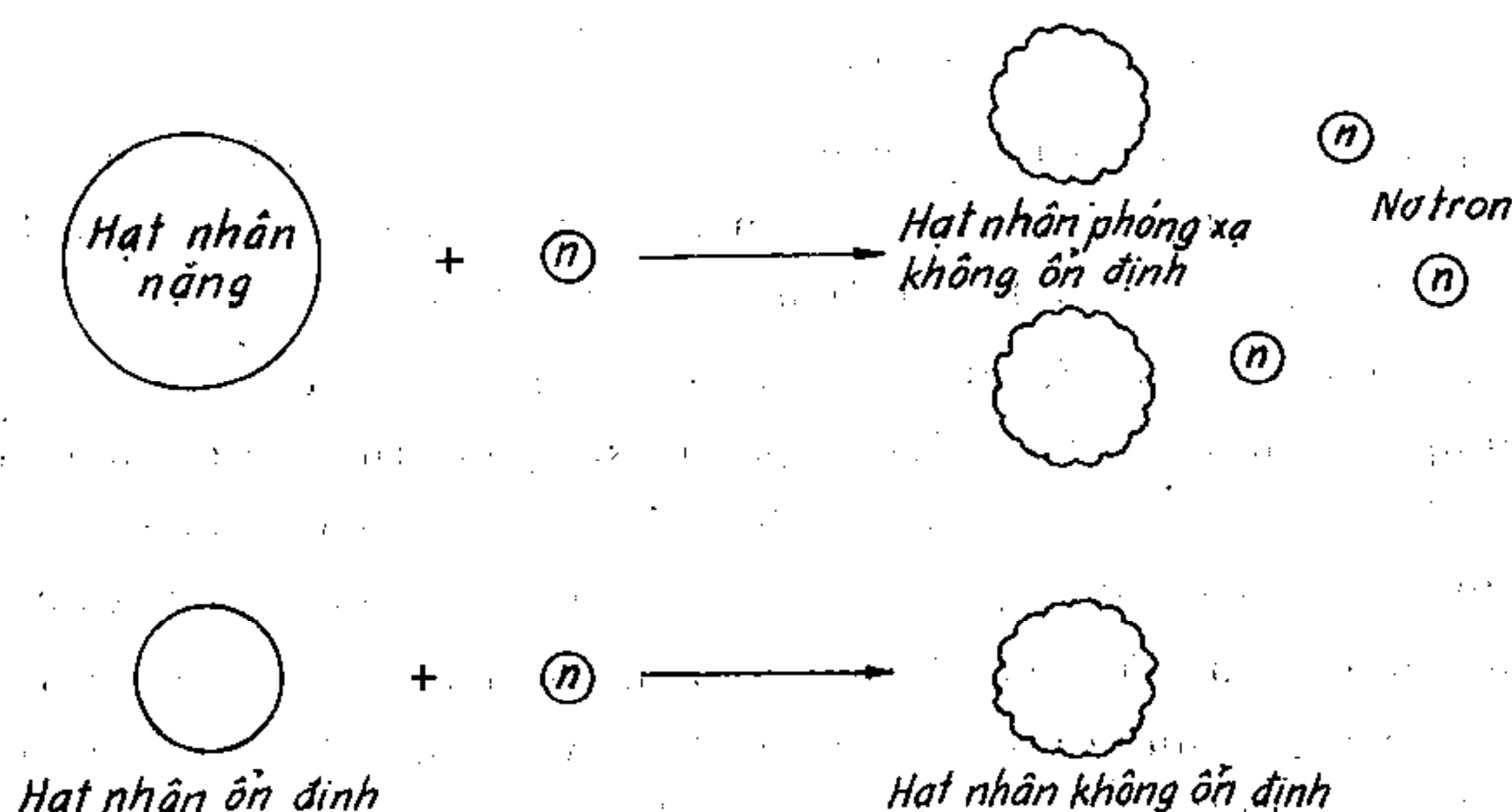
Boren	Than, chất tẩy nước,	Nhiễm độc một số thực vật
Bo	nước thải công nghiệp	
Đồng	Mạ kim loại, nước thải	Độc với thực vật và tảo
Cu	công nghiệp và đô thị,	ở mức độ vừa phải
	tuyển khoáng, khai mỏ	
Flo	Nguồn địa chất tự nhiên,	Gây hỏng răng và mềm
F	nước thải và chất thải	xương ở hàm lượng > 5 mg/l
	công nghiệp	
Chì	Công nghiệp, mỏ, than	Độc và ảnh hưởng, tới
Pb	dầu khí	thận và thần kinh
Mangan	Chất thải công nghiệp mỏ	Ít độc với động vật, độc
Mn	các quá trình vi sinh trong	với thực vật ở hàm lượng cao
	các quặng mangan ở	
	giá trị pH thấp	
Thủy ngân	Chất thải công nghiệp khai	Rất độc
Hg	khoáng than, thuốc trừ sâu	
Selen	Nguồn nước tự nhiên,	Độc ở hàm lượng cao
Se	quặng sunfua, than	
Kẽm	Chất thải công nghiệp,	Cần thiết cho quá trình
Zn	mạ kim loại, hàn	chuyển hóa sinh học,
		độc với thực vật ở
		hàm lượng cao

IV.2.4. Hạt nhân phóng xạ trong môi trường thủy quyển

Việc sản xuất những khối lượng lớn các hạt nhân phóng xạ (các đồng vị phóng xạ) ở những cơ sở sản xuất vũ khí hạt nhân và ở những lò phản ứng hạt nhân kể từ khi có Chiến tranh Thế giới thứ II đã tạo ra mối quan tâm ngày càng tăng về ảnh hưởng của các chất phóng xạ đối với sức khỏe và môi trường. Các hạt nhân phóng xạ được sản xuất ra chính là những sản phẩm phân rã các hạt nhân nặng của các nguyên tố như uran hoặc plutôn. Chúng còn đồng thời là kết quả từ phản ứng của các nơtron với các hạt nhân bền vững. Những quá trình này được mô tả trên hình IV-10.

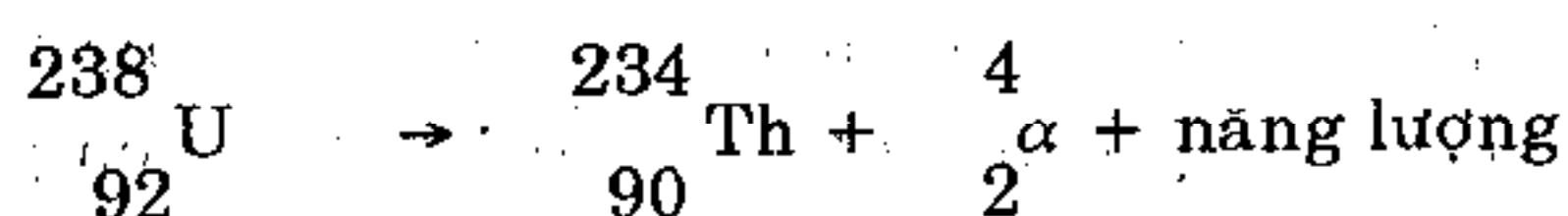
Trong thời đại năng lượng hạt nhân, các quá trình sản xuất hạt nhân tạo ra những khối lượng lớn các chất thải phóng xạ. Việc tùy tiện thải bỏ chúng gần đây là vấn đề đã sinh ra nhiều tranh cãi là có nên sử dụng rộng rãi năng lượng hạt nhân hay không. Các hạt nhân phóng xạ được sản xuất bằng con đường nhân tạo còn đồng thời được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng công nghiệp và y học, đặc biệt là các nguyên tố vết (tracer). Với

nhiều nguồn có khả năng tạo ra hạt nhân phóng xạ như vậy, người ta thấy không thể nào có khả năng loại trừ được hoàn toàn sự nhiễm chất phóng xạ vào các hệ thống thủy quyển. Ngoài ra, phóng xạ hạt nhân còn có thể đi vào hệ thống thủy quyển từ các nguồn hạt nhân tự nhiên. Do vậy, quá trình vận chuyển, phản ứng và tích tụ sinh học các hạt nhân phóng xạ trong các hệ thống sinh thái thủy quyển đều có một tầm quan trọng lớn lao đối với các nhà hóa học môi trường.



Hình IV-10. Một hạt nhân nặng như U^{235} có thể hấp thụ một nơtron và phân rã (qua quá trình phân hạch), tạo nên các hạt nhân phóng xạ nhẹ hơn. Một hạt nhân bền vững có thể hấp thụ một nơtron để sản ra một hạt nhân phóng xạ

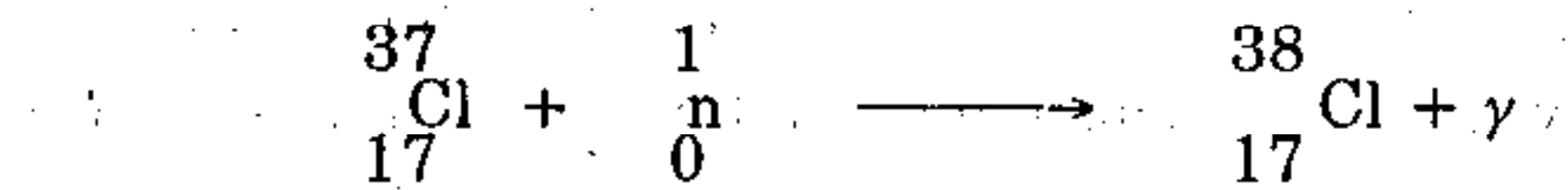
Các hạt nhân phóng xạ khác với các hạt nhân khác ở chỗ chúng có khả năng phát ra các phóng xạ ion hóa - các hạt alpha, beta và các tia gama. Khối lượng lớn nhất của quá trình phát xạ này là các hạt anpha, một hạt nhân heli có khối lượng nguyên tử 4, gồm hai nơtron và hai prôtôn, được ký hiệu là ${}^4_2\alpha$. Một thí dụ về sản xuất hạt anpha được nhận ra trong quá trình phân hủy phóng xạ uran 238 như sau:



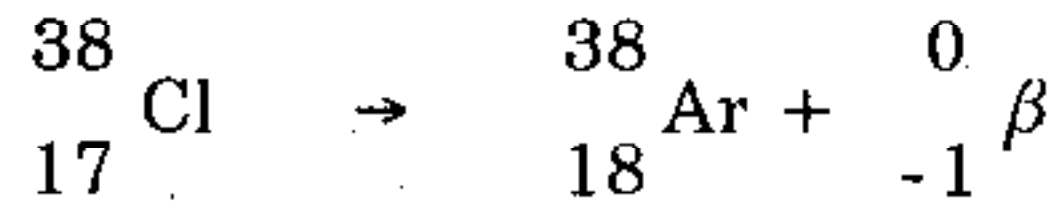
Quá trình biến đổi này xuất phát từ một hạt nhân uran, số nguyên tử 92 và khối lượng nguyên tử 238, khi mất đi một hạt anpha, số nguyên tử là 2 và khối lượng nguyên tử 4, tạo ra một hạt nhân thori, số nguyên tử 90 và khối lượng nguyên tử 234.

Phóng xạ beta dương có điện tích dương được gọi là pôzitron và ký hiệu là ${}^0_1\beta$. Một trong các chất phát xạ beta đặc trưng là clo-38, nó có thể được

sản ra khi tác dụng clo với nơtron. Hạt nhân clo-37, có hàm lượng trong tự nhiên 24,5% hấp thụ một nơtron để sản ra clo-38 và phóng xạ gama:



Hạt nhân phóng xạ clo-38 khi mất đi một hạt beta âm sẽ trở thành hạt nhân argon-38 theo quá trình sau:



Sản phẩm của quá trình trên gồm có hạt beta âm có bản chất không khối lượng, mang điện tích âm (-1) và đồng vị bền vững là argon-38, có khối lượng tương tự và có 1 điện tích lớn hơn clo-38.

Các tia gama là các tia phóng xạ điện từ tương tự các tia X, nhưng có năng lượng cao hơn. Do năng lượng phóng xạ gama thường có một giá trị được xác định chắc chắn, nên nó có thể được sử dụng trong một số trường hợp để phân tích chất lượng và số lượng của các hạt nhân phóng xạ.

Ảnh hưởng chủ yếu của các hạt alpha, các hạt beta và các tia gama đối với vật chất là chúng tạo ra các ion, do vậy chúng được gọi là phóng xạ ion hóa. Do kích thước lớn, các hạt alpha không thể thâm sâu vào vật chất nhưng chúng lại có khả năng tạo ra một lượng lớn các sản phẩm ion hóa chỉ cần sau một thời gian thâm nhập rất ngắn. Do đó, các hạt alpha biểu hiện rất ít khả năng độc hại ngoài cơ thể nhưng chúng lại rất nguy hiểm qua đường tiêu hóa. Mặc dù các hạt beta có khả năng thâm nhập lớn hơn các hạt alpha nhưng chúng lại sản ra ít ion hơn nhiều theo đơn vị chiều dài đường đi. Các tia gama có khả năng thâm nhập hơn nhiều so với các tia phóng xạ đặc trưng. Mức xâm nhập của chúng tỷ lệ thuận với năng lượng của chúng.

Quá trình phân rã một hạt nhân phóng xạ đặc trưng theo quan điểm động học, đó là số hạt nhân phân rã trong một khoảng thời gian ngắn tỷ lệ thuận với số các hạt nhân phóng xạ hiện có mặt. Điều đó có nghĩa là mỗi một hạt nhân phóng xạ có một chu kỳ bán hủy đặc trưng. Như cách gọi đã bao hàm, một chu kỳ bán hủy là khoảng thời gian trong đó một nửa số nguyên tử đã cho của một loại hạt nhân phóng xạ đặc trưng nào đó phân hủy. Mười chu kỳ bán phân sẽ được cần đến để làm mất đi 99,9% khả năng hoạt động của một hạt nhân phóng xạ.

Phóng xạ hủy hoại các cơ thể sống bởi vì nó khơi mào các phản ứng hóa học độc hại đối với các mô tế bào. Thí dụ, các liên kết trong các cấu trúc cao phân tử sẽ bị bẻ gãy. Trong các trường hợp ngộ độc phóng xạ cấp

tính, tủy xương, nơi tạo ra các hồng cầu máu bị hủy hoại và số lượng hồng cầu trong máu bị giảm sút. Phóng xạ dẫn đến làm tổn hại gen và đây là một mối quan tâm lớn đối với nhân loại. Sự hủy hoại như thế có thể không trở nên rõ ràng sau nhiều năm bị nhiễm xạ. Con người đã học được nhiều bài học về ảnh hưởng của phóng xạ ion hóa, mức phóng xạ được xem như an toàn đã được giảm đi đáng kể. Thí dụ, Ủy ban Năng lượng nguyên tử Mỹ đã hạ mức nồng độ tối đa cho phép một số các đồng vị phóng xạ đến các mức nhỏ hơn 10 phần ngàn những gì đã được xem là an toàn vào những năm 1950. Tuy nhiên, rất có thể là thậm chí ở mức nhiễm xạ nhẹ nhất đối với phóng xạ ion hóa vẫn dẫn đến một số nguy hại. Một số chất phóng xạ có nguồn gốc tự nhiên vẫn còn chưa tránh khỏi được và đó cũng là mối lo ngại đối với đại đa số dân chúng.

Bảng IV.9 tổng kết các hạt nhân phóng xạ tự nhiên và nhân tạo chủ yếu có thể có trong các nguồn nước. Nghiên cứu ảnh hưởng của các hạt nhân phóng xạ tới sinh thái và sức khỏe có liên quan đến việc nghiên cứu nhiều yếu tố. Trong số các yếu tố này là loại chất phóng xạ, năng lượng chất phát xạ và chu kỳ bán hủy của nguồn. Ngoài ra mức mà một nguyên tố đặc thù bị hấp thụ bởi các hình thái sống và các tương tác hóa học cùng quá trình vận chuyển của nguyên tố trong các hệ thống sinh thái thủy quyển cũng là những nhân tố quan trọng. Các hạt nhân phóng xạ có chu kỳ bán hủy rất ngắn có thể rất nguy hại do chúng được sản ra nhưng quá trình phân hủy quá nhanh sẽ ảnh hưởng đến môi trường trong đó chúng được đưa vào. Các hạt nhân phóng xạ với chu kỳ bán hủy quá dài có thể rất bền trong môi trường nhưng với năng lực hoạt động thấp thì tác động hủy hoại môi trường lại nhỏ. Do vậy, nhìn chung, các hạt nhân phóng xạ có chu kỳ bán hủy trung bình là những hạt nhân nguy hiểm nhất. Chúng có độ bền khá lâu dài khi thâm nhập vào các hệ thống sinh học trong khi đó chúng lại vẫn duy trì năng lực hoạt tính cao. Bởi vì chúng có thể kết hợp trong các mô tế bào sống, các hạt nhân phóng xạ của các nguyên tố sống (*life elements*) đặc biệt nguy hiểm. Người ta đã bộc lộ mối quan tâm lớn tới stronti-90, một sản phẩm thải luôn có mặt trong các vụ thử hạt nhân. Nguyên tố này có khả năng trao đổi tương tác với canxi trong xương. Bụi phóng xạ có mang theo stronti-90 rơi xuống các đồng cỏ và thấm vào đất canh tác rồi bị gia súc ăn phải. Cuối cùng, chất phóng xạ độc hại đi vào cơ thể con người và nhất là trẻ sơ sinh qua con đường sữa bò.

Một số hạt nhân phóng xạ tìm thấy trong nước chủ yếu là radi và kali-40, có nguồn gốc từ các nguồn tự nhiên, đặc biệt qua thẩm lọc từ khoáng chất. Những chất khác đến từ các nguồn ô nhiễm, chủ yếu từ các nhà máy sản xuất năng lượng hạt nhân và các vụ thử vũ khí hạt nhân. Mức

các hạt nhân phóng xạ tìm được trong nước đặc trưng được đo theo đơn vị picocuri/lit, ở đây một curi là $3,7 \cdot 10^{10}$ hạt phân rã/giây và một picocuri bằng $1 \cdot 10^{-12}$ lượng đó hay bằng $3,7 \cdot 10^{-2}$ hạt phân rã/giây (2,2 hạt phân rã/phút).

Bảng IV.9. Các hạt nhân phóng xạ trong nước

Hạt nhân phóng xạ	Chu kỳ bán hủy	Phản ứng hạt nhân, mô tả, Nguồn
<i>Xuất hiện từ các nguồn tự nhiên và từ các phản ứng vũ trụ</i>		
Caobon-14	5730 năm	$^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}^{(a)}$, các nơtron nhiệt từ các nguồn vũ khí hạt nhân rơi vào tầng hoặc vũ trụ, phản ứng với N_2
Silic-32	~300 năm	$^{40}\text{Ar}(p,x)^{32}\text{Si}$, các mảnh vụn hạt nhân (phân rã các hạt nhân) của acgôn khí quyển do các proton tia vũ trụ.
Kali-40	$\sim 1,4 \cdot 10^9$ năm	0,0119% kali tự nhiên
<i>Xuất hiện tự nhiên từ họ uran ^{238}U</i>		
Radi-226	1620 năm	Khuếch tán từ quặng uran tích tụ và khí quyển
Chì-210	21 năm	$^{226}\text{Ra} \rightarrow 6 \text{ bước} \rightarrow ^{210}\text{Pb}$ sau vịnh nước
Thori-230	75200 năm	$^{238}\text{U} \rightarrow 3 \text{ bước} \rightarrow ^{230}\text{Th}$ sản ra tại chỗ
Thori-234	24 ngày	$^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th}$ sản ra tại chỗ
<i>Từ nguồn các lò phản ứng và sản xuất vũ khí hạt nhân</i>		
Stronti-90	28 năm	Đây là các đồng vị phóng xạ sản phẩm phân đôi có ý nghĩa quan trọng nhất do hiệu suất và hoạt tính sinh học cao.
Iôt-131	8 ngày	
Cêsi-137	30 năm	
Bari-140	13 ngày	Các đồng vị từ bari-140 đến kriptôn-85
Zircon-95	65 ngày	được liệt kê trong bảng thường
Cêri-141	33 ngày	theo trình tự hiệu suất phân hủy giảm dần
Stronti-89	51 ngày	
Rutheni-103	40 ngày	
Kriptôn-85	10,3 năm	
Côban-60	5,25 năm	Từ các phản ứng nơtron không phân hủy trong lò phản ứng
Măngan-54	310 năm	

Sắt-55	2,7 năm	$^{56}\text{Fe}(n,2n)^{55}\text{Fe}$, từ tác động nơtron năng lượng cao lên sắt trong chế tạo vũ khí hạt nhân
Plutôni-239	24300 năm	$^{238}\text{U}(n,\gamma)^{239}\text{Pu}$, uran thu nơtron

Hạt nhân phóng xạ có mối quan tâm nhất trong nước uống đó là radi (Ra). Ở Mỹ người ta đã quan sát được những nơi có nước bị ô nhiễm radi đáng kể bao gồm các vùng có sản xuất uran ở miền tây Mỹ như Iowa, Illinois, Wisconsin, Missouri, Minnesota, Florida, Bắc Carolina, Virginia và New England.

IV.2.5. Các thông số cơ bản đánh giá chất lượng nước

Để đánh giá chất lượng nước cũng như mức độ gây ô nhiễm nước, có thể dựa vào một số chỉ tiêu cơ bản và qui định giới hạn của từng chỉ tiêu đó tuân theo Luật môi trường của một quốc gia hoặc Tiêu chuẩn quốc tế qui định cho từng loại nước sử dụng cho các mục đích khác nhau. Kết hợp các yêu cầu về chất lượng nước và các chất gây ô nhiễm nước có thể đưa ra một số chỉ tiêu như sau, ví dụ:

Với nước nguồn: độ pH, độ cứng, hàm lượng ôxy hòa tan, hàm lượng sắt, mangan, kim loại nặng, độ đục, màu v.v.

Với nước thải sau khi sử dụng: độ pH, độ kiềm, độ axit, hàm lượng nitơ, photpho, sunfat, nồng độ các hóa chất và kim loại nặng, dầu mỡ, nhu cầu ôxy hóa hóa học, nhu cầu ôxy hóa sinh học...

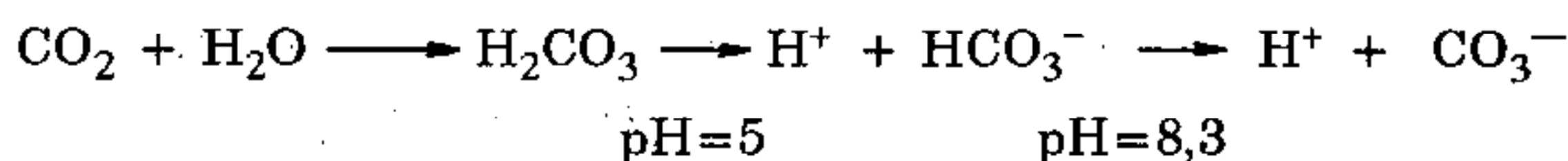
Dưới đây xin giới thiệu một số chỉ tiêu cơ bản.

IV.2.5.1. Độ pH

Độ pH là một trong những chỉ tiêu cần kiểm tra đối với chất lượng nước cấp và nước thải. Giá trị pH cho phép ta quyết định xử lý nước theo phương pháp thích hợp hoặc điều chỉnh lượng hóa chất trong quá trình xử lý nước như đông tụ hóa học, khử trùng, hoặc trong xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học. Sự thay đổi giá trị pH trong nước có thể dẫn tới những thay đổi về thành phần các chất trong nước do quá trình hòa tan hoặc kết tủa, hoặc thúc đẩy hay ngăn chặn những phản ứng hóa học, sinh học xảy ra trong nước.

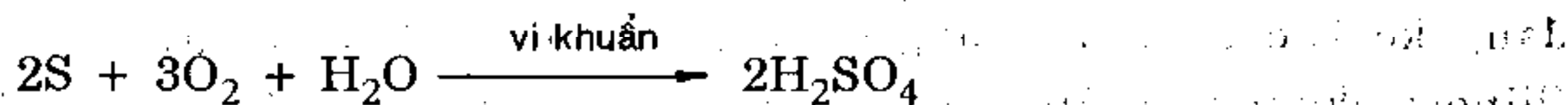
IV.2.5.2. Độ axit hoặc độ kiềm

Độ axit của nước trong tự nhiên là do CO_2 hoặc các axit vô cơ gây ra. CO_2 có thể có trong nước do hấp thụ từ không khí:



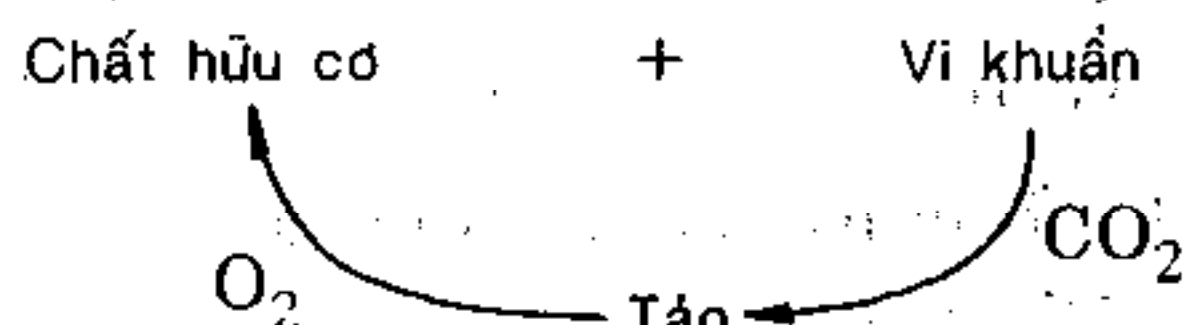
hoặc do quá trình oxy hóa sinh học các chất hữu cơ trong nước tạo thành CO_2 và nước.

Các axit vô cơ thường có nhiều trong nước ngầm khi chảy qua các vùng mỏ hoặc lớp khoáng có chứa các hợp chất của lưu huỳnh như MeS hay FeS_2 :

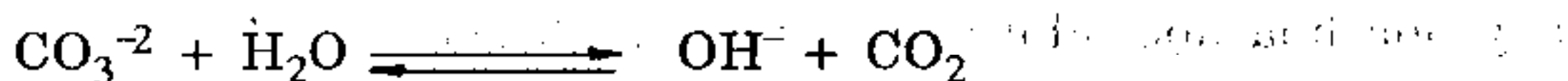
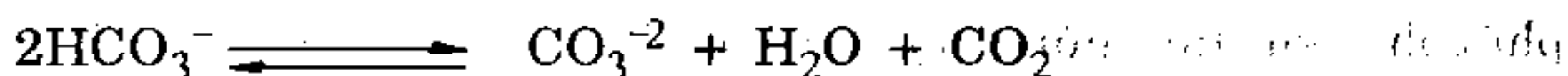


Độ axit trong nước có ảnh hưởng tới chất lượng nước và làm ăn mòn các thiết bị chứa cũng như đường ống dẫn nước.

Độ kiềm trong nước tự nhiên là do các muối của axit yếu gây nên (có cả kiềm yếu và kiềm mạnh). Ngoài ra còn do một số các axit hữu cơ bền với quá trình oxy hóa sinh học, do hoạt động của tảo tiêu thụ CO_2 trong nước làm tăng pH qua quá trình sau:



Khi pH tăng sẽ xảy ra các phản ứng:



Tùy theo mối quan hệ với pH có thể chia độ kiềm thành ba dạng chính: hydroxyt, cacbonat và bicacbonat.

Độ kiềm cao trong nước có thể ảnh hưởng tới sự sống của các vi sinh vật trong nước, là nguyên nhân gây nên độ cứng của nước. Trong kiểm soát ô nhiễm nước thì độ kiềm là chỉ tiêu cần biết để tính toán cho quá trình trung hòa hoặc làm mềm nước, hoặc làm dung dịch đệm trung hòa axit sinh ra trong quá trình đông tụ.

IV.2.5.3. Màu sắc

Màu sắc của nước là do các chất bẩn trong nước gây nên. Màu sắc của nước ảnh hưởng nhiều tới thẩm mỹ khi sử dụng nước, làm ảnh hưởng tới chất lượng của sản phẩm khi sử dụng nước có màu trong sản xuất.

Màu của nước là do:

- Các chất hữu cơ và phần triết của thực vật gọi là màu thực, màu này rất khó xử lý bằng các phương pháp đơn giản. Ví dụ các chất mùn humic

làm nước có màu vàng, các loài thủy sinh, rong tảo làm nước có màu xanh.

- Các chất vô cơ là những hạt rắn có màu gây ra, gọi là màu biểu kiến, màu này xử lý đơn giản hơn. Ví dụ, các hợp chất của sắt hóa trị +3 không tan làm nước có màu nâu đỏ. Nước thải sinh hoạt hay nước thải công nghiệp là hỗn hợp của màu thực và màu biểu kiến thường gây màu xám hay màu tối.

IV.2.5.4. Độ đục

Độ đục trong nước là do các hạt rắn lơ lửng, các chất hữu cơ phân rã hoặc do các động thực vật sống trong nước gây nên.

Độ đục làm giảm khả năng truyền ánh sáng trong nước, ảnh hưởng tới quá trình quang hợp dưới nước, gây mất thẩm mỹ khi sử dụng nước, ảnh hưởng tới chất lượng sản phẩm. Các vi khuẩn gây bệnh có thể xâm nhập vào các hạt rắn, sẽ không được khử trùng và có thể trở thành vi khuẩn gây bệnh trong nước.

Đơn vị đo độ đục là 1 đơn vị độ đục = 1 mg SiO_2 /lít nước.

Đơn vị chuẩn của độ đục là sự cản trở quang học do 1 mg SiO_2 hòa tan trong 1 lít nước cất gây ra.

Độ đục càng lớn có nghĩa là độ nhiễm bẩn nước càng cao và như vậy phải có biện pháp xử lý.

IV.2.5.5. Hàm lượng chất rắn

Chất rắn có trong nước có thể là do:

- Các chất vô cơ ở dạng hòa tan (các muối) hoặc các chất không tan như đất đá ở dạng huyền phù.

- Các chất hữu cơ như các vi sinh vật (vi khuẩn, tảo, động vật nguyên sinh v.v.), và các chất hữu cơ tổng hợp như phân bón, chất thải công nghiệp...

Chất rắn ảnh hưởng tới chất lượng nước khi sử dụng cho sinh hoạt, cho sản xuất, cản trở hoặc tiêu tốn thêm nhiều hóa chất trong quá trình xử lý.

Có một số chỉ tiêu biểu thị hàm lượng chất rắn như sau:

a. Tổng lượng chất rắn (T.S)

Tổng lượng chất rắn là trọng lượng khô tính bằng mg của phần còn lại sau khi bay hơi 1 lít mẫu nước trên nồi cách thủy rồi sấy khô ở 103°C cho tới khi trọng lượng không đổi, đơn vị tính bằng mg/l.

b. Chất rắn huyền phù (SS)

Chất rắn huyền phù là chất rắn ở dạng lơ lửng trong nước. Hàm lượng chất rắn huyền phù SS là trọng lượng khô của phần chất rắn còn lại trên giấy lọc sợi thủy tinh khi lọc 1 lít mẫu nước qua phễu lọc Gooch rồi sấy khô ở 103°C - 105°C tới khi trọng lượng không đổi. Đơn vị tính bằng mg/l.

c. Chất rắn hòa tan (DS)

Hàm lượng chất rắn hòa tan chính là hiệu số của tổng lượng chất rắn và hàm lượng chất rắn huyền phù. Đơn vị tính bằng mg/l.

$$DS = TS - SS$$

d. Chất rắn bay hơi (VS)

Hàm lượng chất rắn bay hơi là trọng lượng mất đi khi nung lượng chất rắn huyền phù SS ở 550°C trong một khoảng thời gian nhất định. Thời gian này phụ thuộc vào loại nước đưa xác định (nước thải, bùn, nước uống). Đơn vị có thể là mg/l hoặc %SS hay % TS.

Hàm lượng chất rắn bay hơi trong nước thải thường biểu thị cho hàm lượng chất hữu cơ trong nước.

e. Chất rắn có thể lắng

Chất rắn có thể lắng là thể tích (tính bằng ml) phần chất rắn của một lít mẫu nước đã lắng xuống đáy phễu sau một khoảng thời gian nhất định (thường là 1 giờ). Đơn vị tính bằng ml/l.

IV.2.5.6. Độ cứng của nước

Độ cứng của nước biểu thị hàm lượng muối canxi và magiê trong nước vì các ion này sẽ kết tủa với một số khoáng trong nước tạo cặn trong nồi hơi, bình đun nước hoặc hệ thống dẫn nước.

Nước cứng là do trong nước có chứa các cation canxi hoặc magiê. Những cation này thường có trong nước ngầm hoặc nước bề mặt chảy qua các khu vực có đá vôi. Khi phân loại nước cứng theo các anion kết hợp, ta có:

+ Độ cứng cacbonat là độ cứng của nước do các muối cacbonat (CO_3^{2-}) hoặc bicarbonat (HCO_3^-) của canxi và magiê gây nên. Độ cứng này có thể xử lý dễ dàng sau khi đun nước sôi, nên còn có tên gọi là độ cứng tạm thời.

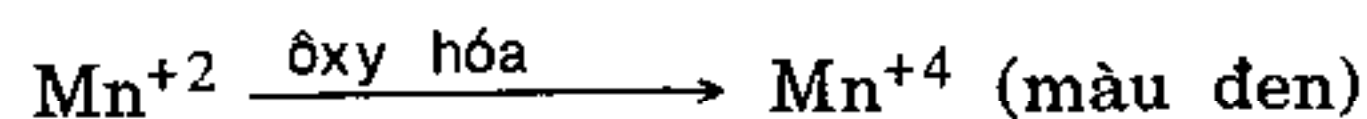
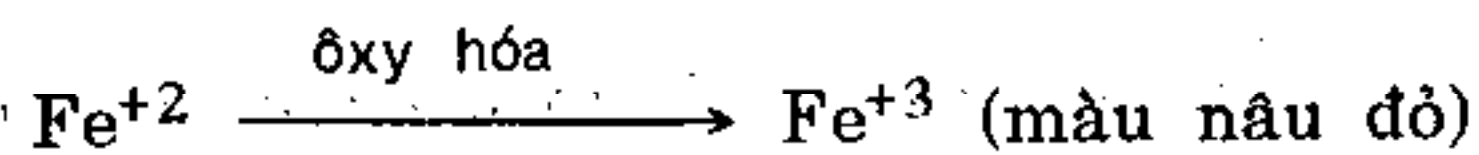
+ Độ cứng phi cacbonat là độ cứng của nước do các muối sunfat (SO_4^{2-}) hoặc clorua (Cl^-) của canxi và magiê gây nên. Độ cứng này còn lại sau khi đun sôi nước nên có tên gọi là độ cứng vĩnh cửu.

Nếu tính đơn vị của độ cứng là số mg CaCO_3 trong 1 lít nước thì ta có thể phân loại nước theo độ cứng như sau:

- Nước mềm là nước có hàm lượng các muối cacbonat của các kim loại hóa trị +2 tính đối ra nhỏ hơn 50 mg CaCO_3 /lít.
- Nước cứng trung bình là nước có hàm lượng muối qui đổi xấp xỉ 150 mg CaCO_3 /lít.
- Nước quá cứng có hàm lượng muối qui đổi lớn hơn 300 mg CaCO_3 /lít.

IV.2.5.7. Hàm lượng sắt và mangan trong nước

Khi trong nước có chứa các ion sắt và mangan sẽ gây ra độ đục và màu trong nước do:



đồng thời ảnh hưởng tới độ cứng, duy trì sự phát triển của một số vi khuẩn gây thối rữa trong hệ thống phân phối nước.

Hàm lượng sắt và mangan có thể xuất hiện trong nước là do chúng hòa tan trong nước ngầm (dưới dạng Fe^{+2} hay Mn^{+2}), hay có trong nước thải công nghiệp.

Sắt và mangan thường có trong nước bề mặt và nước ngầm dưới dạng các muối tan hoặc phức chất do hòa tan từ các lớp khoáng trong đá hoặc do ô nhiễm nước bề mặt bởi nước thải.

Nước có hàm lượng sắt > 0,3 mg/l và mangan > 0,05 mg/l sẽ gây mùi tanh khó chịu, làm nước có màu. Khi bị ôxy hóa chúng còn chuyển thành các hợp chất sắt và mangan hóa trị cao gây keo, hoặc kết tủa làm tắc đường ống.

IV.2.5.8. Hàm lượng ôxy hòa tan trong nước (DO)

Hàm lượng ôxy hòa tan trong nước (mg/l) là lượng ôxy từ không khí có thể hòa tan vào nước trong điều kiện nhiệt độ, áp suất xác định.

Ôxy hòa tan trong nước sẽ tham gia vào quá trình trao đổi chất, duy trì năng lượng cho quá trình phát triển, sinh sản và tái sản xuất cho các vi sinh vật sống dưới nước.

Hàm lượng ôxy hòa tan trong nước giúp ta đánh giá chất lượng nước.

Về mặt hóa học, ôxy không tham gia phản ứng với nước mà độ hòa tan của ôxy trong nước phụ thuộc vào áp suất và nhiệt độ. ví dụ:

Với nước sạch, hàm lượng ôxy hòa tan tối đa (nồng độ bão hòa)

DO = 14,6 mg/l ở $t^{\circ} = 0^{\circ}\text{C}$ và $P = 1 \text{ at}$. Khi tăng nhiệt độ DO = 9,2 mg/l ở $t^{\circ} = 20^{\circ}\text{C}$ và $P = 1 \text{ at}$; DO = 7 mg/l, ở $t^{\circ} = 35^{\circ}\text{C}$ và $P = 1 \text{ at}$.

Khi chỉ số DO thấp, có nghĩa là nước có nhiều chất hữu cơ, nhu cầu oxy hóa tăng nên tiêu thụ nhiều oxy trong nước.

Khi chỉ số DO cao chứng tỏ nước có nhiều rong tảo tham gia quá trình quang hợp giải phóng oxy.

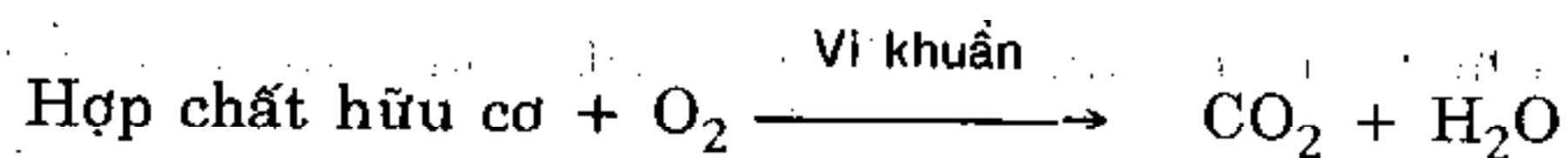
Chỉ số DO (hàm lượng oxy hòa tan) rất quan trọng để duy trì điều kiện hiếu khí và là cơ sở để xác định nhu cầu oxy hóa sinh học (BOD) sẽ nói tới ở phần dưới đây

Bảng IV.10. Hàm lượng oxy hòa tan DO bão hòa trong nước sạch ở áp suất 1 at các nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ; $^{\circ}\text{C}$	0	5	10	15	20	25	30
Nước ngọt; mg/l	14,6	12,8	11,3	10,2	9,2	8,4	7,6
Nước biển; mg/l	11,3	10,0	9,0	8,1	7,1	6,7	6,1

IV.2.5.9. Nhu cầu oxy hóa sinh hóa (BOD)

Nhu cầu oxy hóa sinh hóa là lượng oxy cần thiết để vi sinh vật tiêu thụ trong quá trình oxy hóa các chất hữu cơ trong nước (đặc biệt là nước thải). Đơn vị tính theo mg/l.



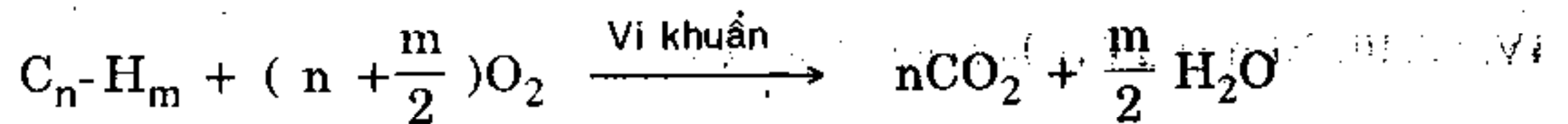
Oxy sử dụng trong quá trình này là oxy hòa tan trong nước.

Chỉ số BOD là thông số quan trọng để đánh giá mức độ ô nhiễm của nước do các chất hữu cơ có thể bị vi sinh vật phân hủy trong điều kiện hiếu khí.

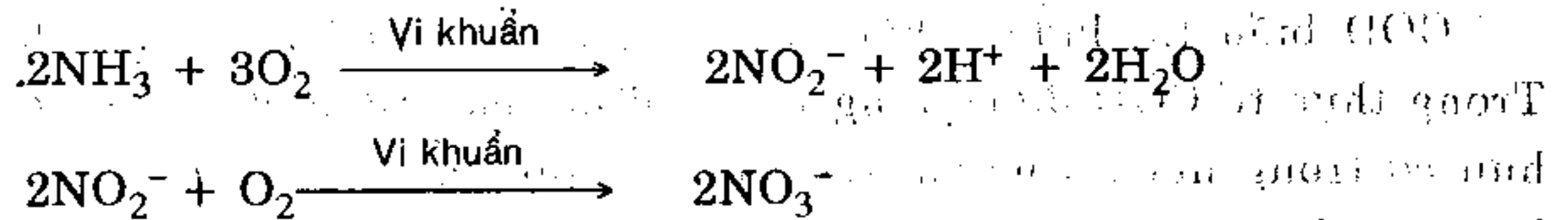
Chỉ số BOD chỉ ra lượng oxy mà vi khuẩn tiêu thụ trong phản ứng oxy hóa các chất hữu cơ trong nước ô nhiễm, chỉ số BOD càng cao chứng tỏ lượng chất hữu cơ có khả năng phân hủy sinh học ô nhiễm trong nước càng lớn.

Quá trình oxy hóa các chất hữu cơ trong nước có thể xảy ra theo hai giai đoạn.

Giai đoạn 1: Chủ yếu oxy hóa các hợp chất cacbua hydro, quá trình này kéo dài chừng 20 ngày ở nhiệt độ 20°C :



Giai đoạn 2: Ôxy hóa các hợp chất nitơ, bắt đầu sau ngày thứ 10 (có thể có trường hợp bắt đầu từ ngày thứ 5):

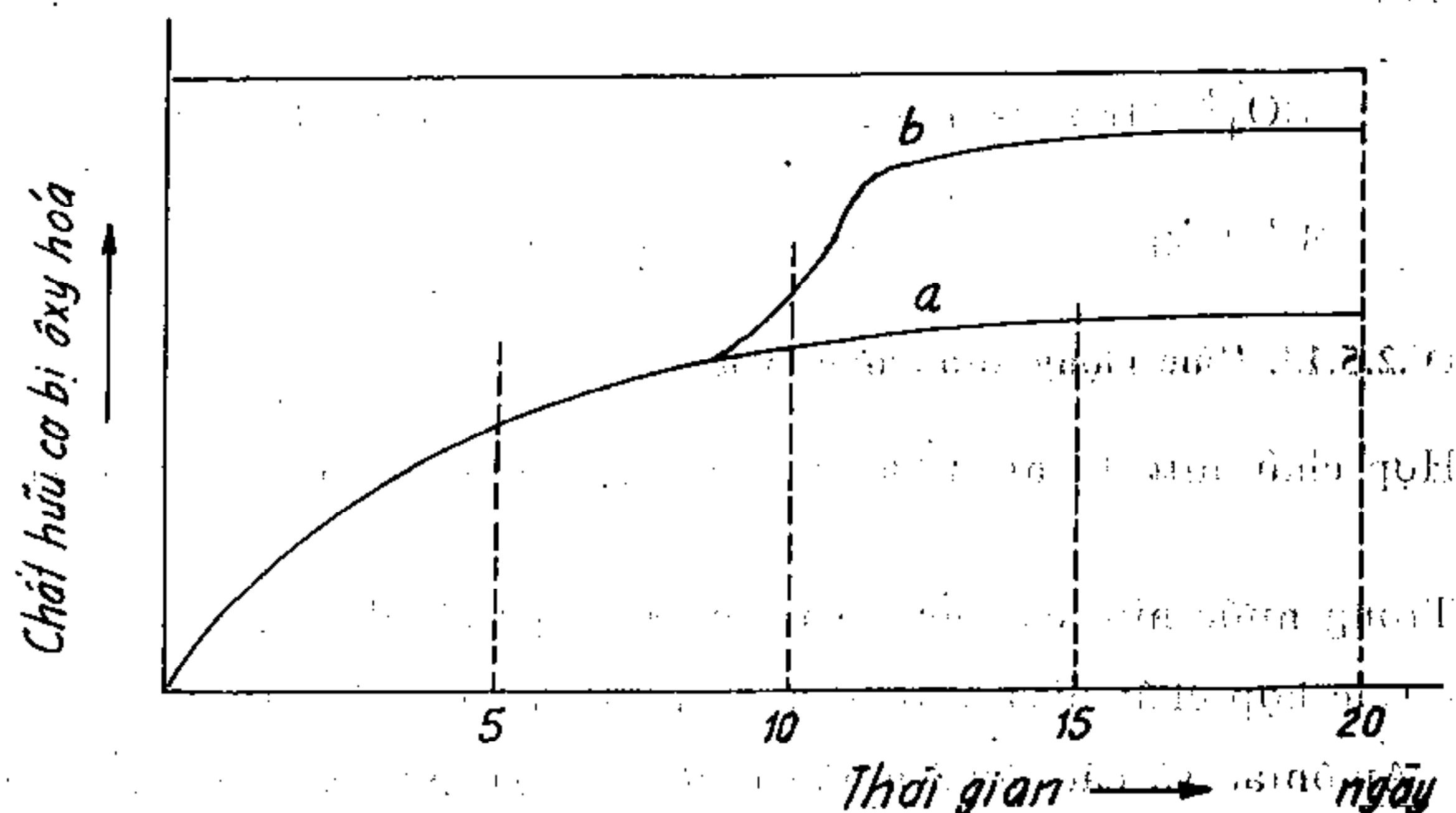


Để xác định gần đúng nhu cầu ôxy hóa sinh hóa, cần phải đo sau 20 ngày vì thực tế tại thời điểm đó khoảng 98 ÷ 99% lượng chất hữu cơ trong nước thải sẽ bị ôxy hóa. Việc đo như vậy cần quá nhiều thời gian chờ đợi kết quả, cho nên có thể đánh giá gần đúng bằng cách xác định BOD sau 5 ngày, vì tại thời điểm này đã có khoảng 70 ÷ 80% các chất hữu cơ bị ôxy hóa. Mặt khác có thể loại trừ được ảnh hưởng của lượng ôxy tiêu thụ cho quá trình nitrat hóa (loại trừ giai đoạn 2). Chỉ tiêu này ký hiệu là BOD₅.

Có thể mô tả quá trình ôxy hóa các chất hữu cơ bằng vi khuẩn theo thời gian như ở hình IV-11.

Nếu việc xác định BOD kéo dài quá 10 ngày thì lượng ôxy tiêu thụ bởi phản ứng ôxy hóa các hợp chất nitơ sẽ ảnh hưởng tới kết quả của giá trị BOD thực. Do đó chỉ số BOD₅ là chỉ số thường được sử dụng trong kiểm soát nước ô nhiễm.

Các phương pháp phân tích để xác định BOD sẽ được trình bày ở phần Phân tích môi trường.



Hình IV-11. Quá trình ôxy hóa các hợp chất hữu cơ

- a. Đường cong ứng với lượng chất hữu cơ ở dạng cacbohydrat bị ôxy hóa bởi vi khuẩn (giai đoạn 1); b. Đường cong ứng với lượng hợp chất nitơ bị ôxy hóa bởi vi khuẩn (giai đoạn 2)

IV.2.5.10. Nhu cầu oxy hóa hóa học (COD)

Chỉ số COD trong kiểm soát nước ô nhiễm là lượng oxy cần thiết cho quá trình oxy hóa hóa học các chất hữu cơ trong nước thành CO_2 và H_2O .

COD biểu thị lượng chất hữu cơ có thể oxy hóa bằng hóa học. Trong thực tế COD được dùng rộng rãi để đặc trưng cho mức độ các chất hữu cơ trong nước ô nhiễm (kể cả chất hữu cơ dễ phân hủy và khó phân hủy sinh học).

Tỷ lệ giữa BOD và COD thường xấp xỉ từ 0,5 ÷ 0,7.

Việc xác định BOD đòi hỏi thời gian lâu hơn xác định COD nên trong thực tế thường xác định COD để đánh giá mức độ ô nhiễm.

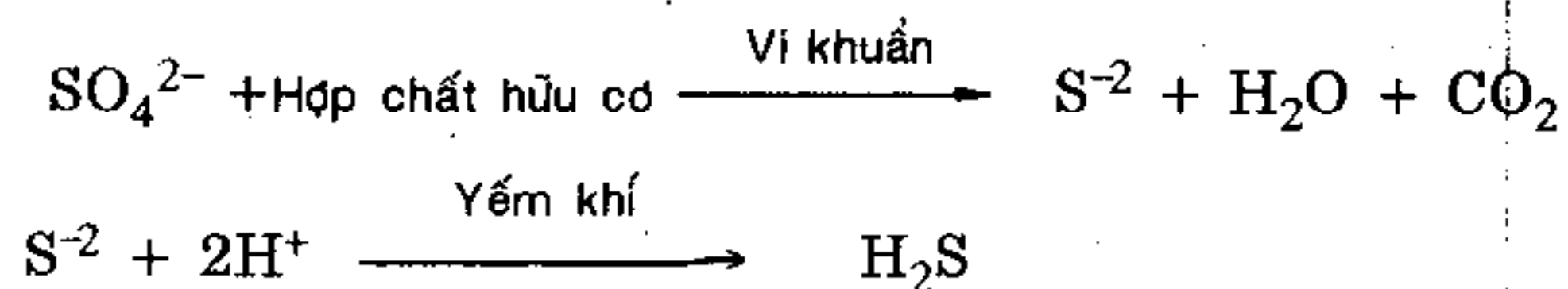
IV.2.5.11. Hàm lượng photpho

Photpho có thể tồn tại trong nước dưới các dạng H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , các polyphotphat như $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_6$, và photpho hữu cơ.

Đây là một trong những nguồn dinh dưỡng cho các thực vật dưới nước, gây ô nhiễm và góp phần thúc đẩy hiện tượng phì dưỡng ở các ao hồ.

IV.2.5.12. Hàm lượng sunfat

Hàm lượng sunfat trong nước cao sẽ ảnh hưởng tới việc hình thành H_2S trong nước gây mùi khó chịu, nhiễm độc đối với cá, ngoài ra còn gây hiện tượng đóng cặn cứng trong nồi đun, gây hiện tượng xâm thực ăn mòn đường ống dẫn.



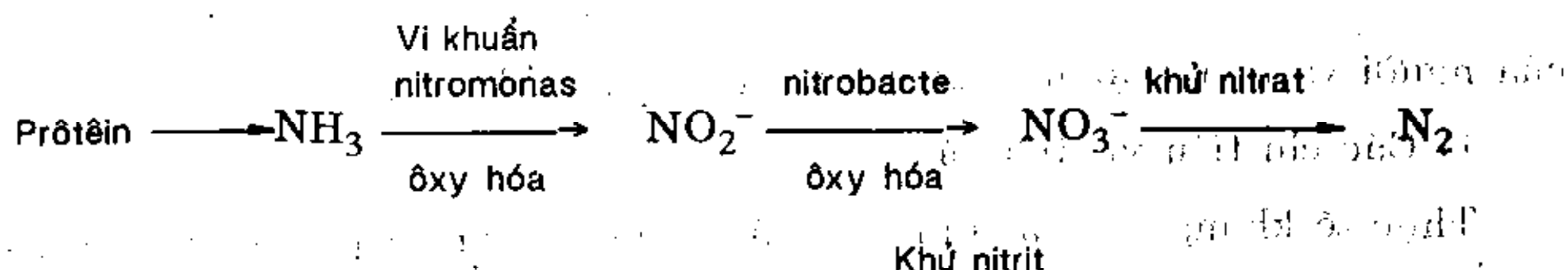
IV.2.5.13. Hàm lượng nitơ trong nước

Hợp chất nitơ trong nước tự nhiên là nguồn dinh dưỡng cho các thực vật.

Trong nước nitơ có thể tồn tại ở các dạng chính sau:

- Các hợp chất nitơ hữu cơ dạng prôtêin hay các sản phẩm phân rã.
- Amôniac và các muối amôn như NH_4OH , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$...
- Các hợp chất dưới dạng nitrit NO_2^- , nitrat NO_3^- .
- Nitơ tự do.

Trong nước có thể xảy ra các quá trình biến đổi oxy hóa



Khi phân tích hàm lượng nitơ trong nước ta thấy:

- Nếu nước chứa hầu hết các hợp chất hữu cơ chứa nitơ, amoniác và NH_4OH , thì chứng tỏ nước mới bị ô nhiễm, NH_3 trong nước sẽ ảnh hưởng nhiễm độc tới cá và các sinh vật.
- Nếu nước chứa chủ yếu hợp chất nitơ ở dạng nitrit (NO_2) là nước đã bị ô nhiễm một thời gian dài hơn.
- Nếu nước chứa chủ yếu hợp chất nitơ ở dạng nitrat (NO_3^-) chứng tỏ quá trình ôxy hóa đã kết thúc. Tuy vậy, các nitrat (NO_3^-) chỉ bền ở điều kiện hiếu khí. Trong điều kiện yếm khí chúng nhanh chóng bị khử thành nitơ tự do tách ra khỏi nước, loại trừ được sự phát triển của tảo và các loại thực vật khác sống dưới nước. Nhưng mặt khác khi hàm lượng nitrat (NO_3^-) trong nước khá cao có thể gây độc hại với người, vì khi vào cơ thể trong điều kiện thích hợp, ở hệ tiêu hóa chúng sẽ chuyển hóa thành nitrit, kết hợp với hồng cầu tạo thành chất không vận chuyển ôxy gây bệnh xanh xao thiếu máu.

IV.2.5.14. Hàm lượng kim loại nặng (Pb, Cu, Ni, Cd, Hg, Sn, Cr...)

Một số kim loại nặng đi vào nước do nước thải công nghiệp hoặc đô thị. Những kim loại này ở các điều kiện pH khác nhau sẽ tồn tại những hình thái khác nhau gây ô nhiễm nước.

IV.2.5.15. Hàm lượng chất dầu mỡ

Chất dầu mỡ trong nước có thể là chất béo, axit hữu cơ, dầu, sáp v.v... Chúng có thể gây khó khăn cho quá trình vận chuyển nước, ngăn cản ôxy hòa tan do tạo lớp phân cách trên bề mặt nước với khí quyển.

IV.2.5.16. Các chỉ tiêu vi sinh

Trong nước thiên nhiên còn có nhiều loại vi trùng, siêu vi trùng, rong tảo và các đơn bào. Chúng xâm nhập vào nước từ môi trường xung quanh hoặc sống và phát triển trong nước. Có thể quan sát và phân loại chúng thành hai dạng:

- Loại vi sinh có hại là các vi trùng gây bệnh từ các nguồn rác, bệnh

của người và động vật như bệnh tả, thương hàn, bại liệt...

1) Các chỉ tiêu vi sinh vật

Thực tế không thể xác định tất cả các loại vi sinh vật gây bệnh có trong nước vì rất phức tạp và tốn thời gian. Do vậy thường chỉ xét xem mẫu nước có bị ô nhiễm bởi các vi trùng gây bệnh có trong phân người và động vật. Có ba nhóm vi sinh chỉ thị ô nhiễm phân là:

- nhóm Coliform đặc trưng là *Escherichia Coli* (E. Coli)
- nhóm Streptococci đặc trưng là *Streptococcus fecalis*
- nhóm Clostridea khử sunfit đặc trưng là *Clostridium Perfringens*

Trong ba nhóm vi sinh chỉ thị trên, thường dùng nhóm Coliform vì chúng là nhóm vi sinh quan trọng nhất (chiếm 80% số vi khuẩn) và có đầy đủ các tiêu chuẩn của loại vi sinh chỉ thị lý tưởng, dễ dàng được xác định hơn trong điều kiện thực địa so với các vi sinh khác.

Trong nhóm Coliform chia làm hai loại:

- Fecal Coliform (gọi là E-Coli) có nguồn gốc từ phân người và động vật, thường sống trong ruột người và động vật có vú và chim. Nó gây các bệnh như viêm dạ dày, nhiễm khuẩn đường tiết niệu, sinh dục, là chảy cấp tính. E-Coli ở điều kiện ngoại cảnh được tìm thấy trong nước và đất.

- Non-fecal Coliform có thể đi vào nước từ các nguồn thực vật mục ruỗng và đất.

Ở Châu Âu và Bắc Mỹ thường dùng Coli tổng để đánh giá chất lượng nước. Ở các nước có khí hậu nóng ẩm thì thường tách thành hai chỉ tiêu riêng do hai nhóm phản ứng với nhiệt độ cao của môi trường xung quanh rất khác nhau.

Vì vậy có thể coi vi khuẩn E-Coli là vi khuẩn đặc trưng cho mức độ nhiễm nước bởi vi trùng.

Chỉ số E-Coli chính là số lượng vi khuẩn có trong 1 lít nước.

Vi khuẩn E-Coli là vi khuẩn đặc trưng cho mức độ nhiễm trùng nước.

Theo TCVN thì với nước cấp cho sinh hoạt, chỉ số E-Coli yêu cầu phải nhỏ hơn 20.

- Các loài rong tảo làm nước có màu xanh, khi thối rửa lại làm tăng chất hữu cơ trong nước. Các chất hữu cơ này phân huỷ sẽ tiêu thụ oxy gây hiện tượng thiếu oxy trong nước, làm ô nhiễm nước.

Tiêu chuẩn chất lượng môi trường nước.

Môi trường nước bị ô nhiễm sẽ làm ảnh hưởng tới sức khỏe cộng đồng, ảnh hưởng tới cân bằng sinh thái và gây thiệt hại kinh tế và mất ổn định xã hội. Mỗi quốc gia đều đưa ra những tiêu chuẩn chất lượng môi trường nước thông qua giới hạn và nồng độ cho phép của các chỉ tiêu về chất lượng nước để có thể kiểm soát và đánh giá chất lượng nguồn nước và nước thải.

Tiêu chuẩn chất lượng nước mặt được xây dựng để đánh giá mức độ ô nhiễm của nguồn nước mặt (ao, hồ, sông, biển). Đối với tiêu chuẩn này, một số chỉ tiêu được quan tâm như các chỉ số về DO, BOD, COD, chất rắn lơ lửng, và các chất dinh dưỡng, các hóa chất bảo vệ thực vật, dầu mỡ và các chỉ tiêu vi sinh. Trong tiêu chuẩn chất lượng nước mặt còn có thể có tiêu chuẩn đối với nước mặt tùy theo mục đích sử dụng. Ngoài ra còn có tiêu chuẩn chất lượng nước biển ven bờ.

Tiêu chuẩn chất lượng nước ngầm được xây dựng để đánh giá chất lượng nước ngầm và kiểm soát tình trạng ô nhiễm của nguồn nước ngầm ở một khu vực nào đó. Ở đây thường quan tâm tới chỉ tiêu về các kim loại nặng (As, Pb, Cr⁺⁶, Cu, Zn, Mn, Hg...) độ cứng...

Tiêu chuẩn thải nước thải công nghiệp qui định giá trị tới hạn của các chỉ tiêu và nồng độ các chất ô nhiễm trong nước thải của các xí nghiệp, nhà máy, cơ sở kinh doanh, chiến biển... Đây là tiêu chuẩn để kiểm soát chất lượng nước thải công nghiệp trước khi thải vào nguồn nước chung. Vì vậy ở nhiều quốc gia, tiêu chuẩn nước thải công nghiệp được xây dựng cho từng ngành công nghiệp tùy theo đặc thù của ngành và trình độ công nghệ (ví dụ

tiêu chuẩn nước thải ngành giấy, ngành dệt, ngành nhiệt điện, ngành mạ, ngành cơ khí, ngành hóa chất...

Trong Tiêu chuẩn Việt Nam - Phần môi trường (1995) cũng đã có tiêu chuẩn chất lượng nước mặt, nước ngầm và nước thải công nghiệp nói chung (xem Phụ lục). Tuy nhiên, trong tương lai sẽ có nhiều tiêu chuẩn nước thải theo đặc thù của ngành công nghiệp được xây dựng và ban hành.

Một lượng nước bị ô nhiễm sẽ làm ô nhiễm môi trường nước. Ảnh hưởng của ô nhiễm môi trường nước là rất lớn. Ô nhiễm môi trường nước có thể gây ra nhiều bệnh tật cho con người. Ô nhiễm môi trường nước cũng có thể gây ra nhiều thiệt hại cho các ngành kinh tế. Ô nhiễm môi trường nước cũng có thể gây ra nhiều thiệt hại cho môi trường tự nhiên.

Tiêu chuẩn chất lượng nước mặt được áp dụng cho các nguồn nước mặt như sông, hồ, kênh, rạch, biển, v.v. Tiêu chuẩn chất lượng nước ngầm được áp dụng cho các nguồn nước ngầm như giếng khoan, giếng đào, v.v. Tiêu chuẩn chất lượng nước thải được áp dụng cho các nguồn nước thải như nước thải công nghiệp, nước thải sinh hoạt, v.v. Tiêu chuẩn chất lượng nước mưa được áp dụng cho các nguồn nước mưa như nước mưa chảy trên mái, v.v.

Tiêu chuẩn chất lượng nước mặt được áp dụng cho các nguồn nước mặt như sông, hồ, kênh, rạch, biển, v.v. Tiêu chuẩn chất lượng nước ngầm được áp dụng cho các nguồn nước ngầm như giếng khoan, giếng đào, v.v. Tiêu chuẩn chất lượng nước thải được áp dụng cho các nguồn nước thải như nước thải công nghiệp, nước thải sinh hoạt, v.v. Tiêu chuẩn chất lượng nước mưa được áp dụng cho các nguồn nước mưa như nước mưa chảy trên mái, v.v.

Tiêu chuẩn chất lượng nước mặt được áp dụng cho các nguồn nước mặt như sông, hồ, kênh, rạch, biển, v.v. Tiêu chuẩn chất lượng nước ngầm được áp dụng cho các nguồn nước ngầm như giếng khoan, giếng đào, v.v. Tiêu chuẩn chất lượng nước thải được áp dụng cho các nguồn nước thải như nước thải công nghiệp, nước thải sinh hoạt, v.v. Tiêu chuẩn chất lượng nước mưa được áp dụng cho các nguồn nước mưa như nước mưa chảy trên mái, v.v.

Các vòng tuần hoàn trong tự nhiên

Khối lượng tổng của một nguyên tố hóa học trên Trái đất có thể coi như không đổi. Sự phân bố các nguyên tố trong các thành phần khác nhau của môi trường (khí quyển, thủy quyển, địa quyển, sinh quyển) và cả tốc độ của quá trình chuyển khối giữa các thành phần môi trường này phụ thuộc vào những biến đổi nhanh hay chậm của những quá trình tự nhiên và những tác động của con người.

Vòng tuần hoàn vật chất của những nguyên tố khác nhau có liên quan với những phản ứng hóa học. Con người tác động tới tất cả các vòng tuần hoàn nguyên tố tự nhiên nhiều hay ít thông qua các hoạt động nhân tạo. Mức độ tác động của con người vào tự nhiên được xác định bằng nồng độ trung bình của các nguyên tố và tỷ lệ nồng độ của nguyên tố do con người đưa vào môi trường đó.

Vòng tuần hoàn của một nguyên tố trong phạm vi vỏ Trái đất được xác định bởi các yếu tố sinh học, hóa học, vật lý và kỹ thuật.

Các yếu tố sinh học bao gồm:

- Thành phần nguyên tố trong cấu trúc sinh khối;
- Tính oxy hóa khử của nguyên tố trong hệ thống sinh học;
- Mức độ hoạt hóa sinh học và tính đa dạng hóa sinh học của nguyên tố;
- Độ độc của nguyên tố và liên kết của chúng.

Các yếu tố hóa học bao gồm:

- Tính oxy hóa khử trong môi trường vô sinh;
- Diễn biến của quá trình quang hóa;
- Điều kiện tạo thành và độ bền của các liên kết hóa học;
- Khả năng tạo phức và độ phân ly hoặc kết hợp trong môi trường nước;
- Khả năng hấp phụ hoặc trao đổi ion của một số hình thái hóa học

quan trọng;

- Độ hòa tan của các nguyên tố phổ biến.

Các yếu tố vật lý bao gồm:

- Tính phổ biến của nguyên tố trong vỏ Trái đất;
- Độ bay hơi của nguyên tố và liên kết vật lý của nó;
- Sự phân bố của nguyên tố trong các pha khác nhau;
- Khả năng vận chuyển trong hệ thống sinh học và phi sinh học.

Các yếu tố kỹ thuật bao gồm:

- Nhu cầu sử dụng và mức độ sản xuất;
- Đặc tính kỹ thuật của các quá trình sản xuất, quá trình làm giàu và biến đổi nguyên tố;
- Khả năng ứng dụng của nguyên tố hay hợp chất.

Dưới đây sẽ trình bày vòng tuần hoàn hóa sinh của một số nguyên tố phi kim loại ở dạng đơn giản.

V.1. VÒNG TUẦN HOÀN CACBON

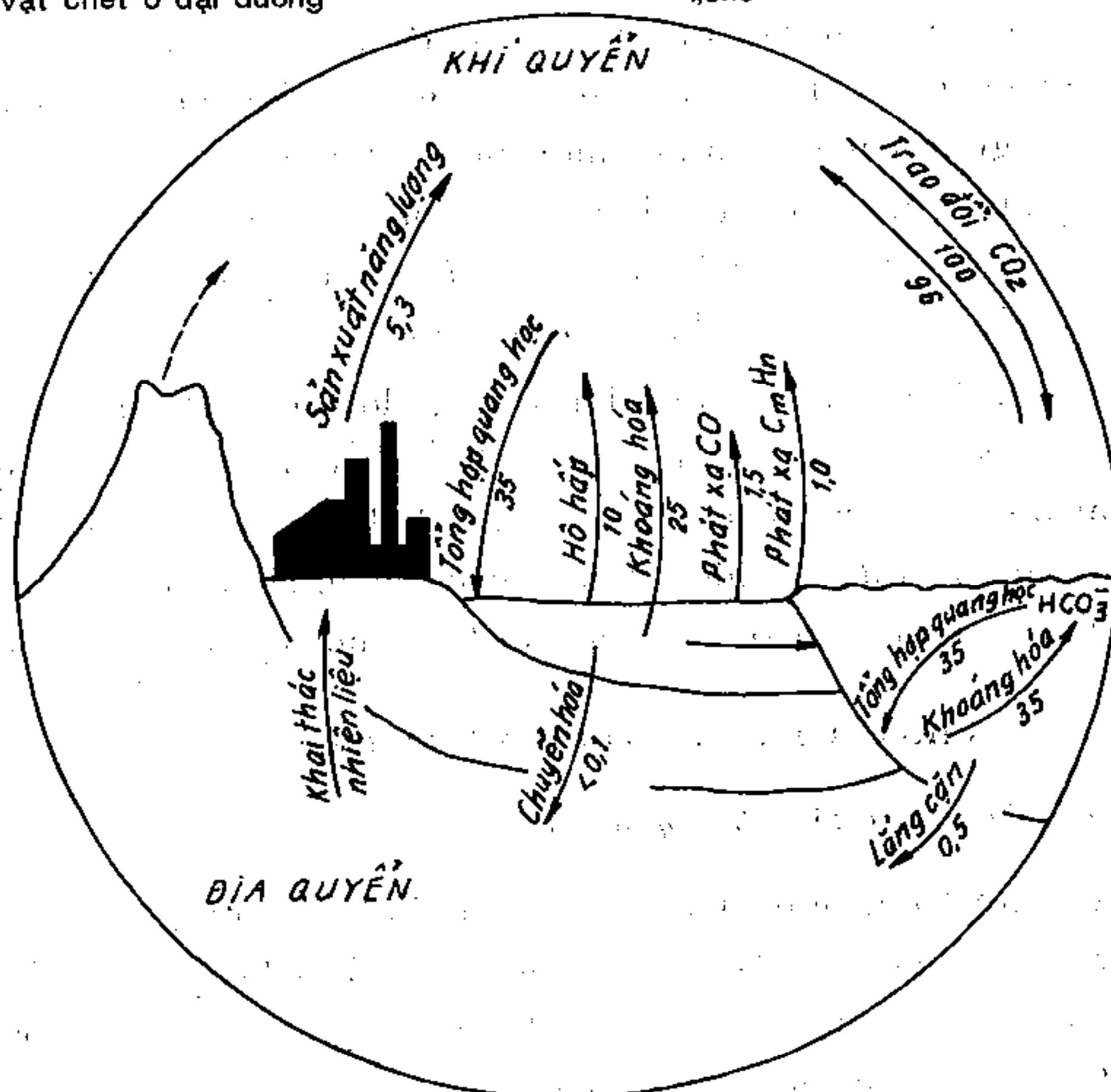
Cacbon tham gia trong tất cả các quá trình vận động của sinh quyển. Vòng tuần hoàn cacbon diễn tả điều kiện cơ bản đối với việc xuất hiện và phát triển sự sống trên Trái đất. Cacbon có ở dạng nguyên tố cũng như dưới dạng các hợp chất vô cơ, hữu cơ; cacbon có trong thành phần của môi trường phi sinh học cũng như trong hệ thống sinh học và là nguyên tố có hóa trị từ -4 đến 4. Giữa CO_2 trong khí quyển và cacbonat (CO_3^{2-}), hydrôgencacbonat (HCO_3^-) và CO_2 hòa tan trong các nguồn nước, các cacbonat kết tinh của vỏ Trái đất và các hợp chất cacbua hydro trong sinh vật sống cũng như chết tồn tại một quá trình trao đổi chất liên tục, trong đó con người có vai trò tác động. Các quá trình quan trọng của vòng tuần hoàn cacbon là quá trình chuyển pha và các phản ứng khử nhiều bậc.

V.1.1. Nguồn cacbon trong môi trường

Bảng V.1. Phân bố cacbon trong môi trường [2]

	Khối lượng; triệu tấn	Thời gian tồn tại; năm
<i>Địa quyển</i>	$72 \cdot 10^9$	10^8
Đá cacbonat	$60 \cdot 10^9$	
Chất hữu cơ	$12 \cdot 10^9$	
<i>Thủy quyển ($\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$)</i>	$38 \cdot 10^6$	300

Khí quyển (CO ₂)	0,7.10 ⁶	4
Sinh quyển	3.10 ⁶	
Sinh vật sống trong đất	0,8.10 ⁶	20
Sinh vật sống ở đại dương	0,005.10 ⁶	0,2
Sinh vật chết trong đất	1,2.10 ⁶	30
Sinh vật chết ở đại dương	1,0.10 ⁶	30



Hình V-1. Vòng tuần hoàn cacbon trong môi trường [2]

Cacbon trong khí quyển có đến 99% ở dạng CO₂, qua hòa tan và bốc hơi với thủy quyển và qua hô hấp bởi động vật, khoáng hóa, đốt (nguồn sinh CO₂) và sự tiêu thụ CO₂ chủ yếu do tổng hợp quang học (nguồn giảm CO₂), hình thành cân bằng CO₂.

Qua tổng hợp quang học thì khoảng 180.10³ Mt/năm sinh khối được tạo thành và cũng một lượng tương tự được phân hủy qua hô hấp và khoáng hóa, CO₂ ở dạng khí hoặc nước là chất cơ bản của vòng tuần hoàn cacbon sinh học. Lượng cacbon tích tụ trong hệ thống đệm của thủy quyển dưới dạng hydrôgencacbonat HCO₃⁻ bằng 60 lần lượng CO₂ có trong khí quyển và bằng 80 lần trữ lượng cacbon chứa trong cơ thể sống. Hàng năm do quá trình sản xuất nhiên liệu mà có đến 5300 Mt/năm cacbon dưới dạng CO₂ sinh ra, nó chiếm khoảng 5% tổng lượng CO₂ trong khí quyển.

Các sinh khối sống trên bề mặt lục địa lớn hơn khoảng 2 lần sinh khối

sống trong đại dương mặc dù yêu cầu CO_2 ở hai phạm vi này có thể coi như xấp xỉ. Đại dương hấp thụ CO_2 từ khí quyển và trả lại CO_2 dưới các dạng khác vào khí quyển. Khoảng 50% CO_2 sinh ra là do hoạt động của con người. Sinh khối trong đại dương gồm những vi sinh vật có đời sống ngắn ngủi và hàm lượng cacbon trong chúng được biến đổi thành các hợp chất cacbon vô cơ hòa tan sau khi chết. Do việc tạo thành và lắng kết tủa của các muối cacbonat (CO_3^{2-}) mà một khối lượng đáng kể cacbon được giữ lại dưới đáy biển. Nguồn cacbon dạng nhiên liệu (như than, dầu, khí...) trong lòng đất là kết quả của sự biến đổi các hợp chất cacbon hữu cơ từ các sinh vật chết, trong điều kiện thay đổi áp suất và nhiệt độ, dưới sự che phủ của các lớp đất đá trong hàng vạn hàng triệu năm.

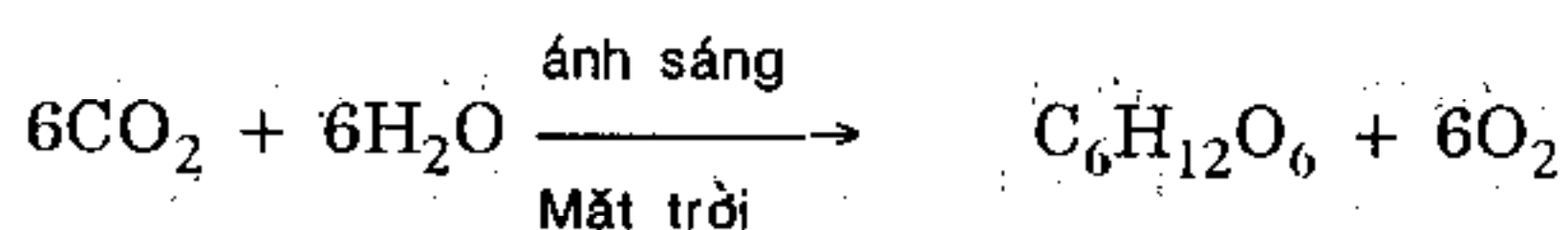
Việc tăng lượng CO_2 trong khí quyển do các hoạt động nhân tạo kể từ khi bắt đầu có quá trình công nghiệp hóa đã dẫn đến sự phá hủy cân bằng sinh thái đã được chứng minh rõ ràng. Ảnh hưởng của nó tới khí hậu và sinh thái có thể được đánh giá một cách chắc chắn nếu có một quá trình tổng hợp việc vận chuyển và biến đổi CO_2 một cách chính xác.

V.1.2. Hóa học của vòng tuần hoàn cacbon

V.1.2.1. Quá trình tổng hợp quang hóa

Quá trình tổng hợp quang hóa thực vật là những phản ứng sinh hóa rất có ý nghĩa. Về mặt hình thức nó diễn tả sự ôxy hóa cưỡng bức do bổ xung năng lượng bên ngoài của H_2O và CO_2 nhờ chuyển hóa năng lượng mặt trời thành năng lượng hóa học.

Phản ứng tổng hợp của quá trình quang hóa được mô tả như sau:

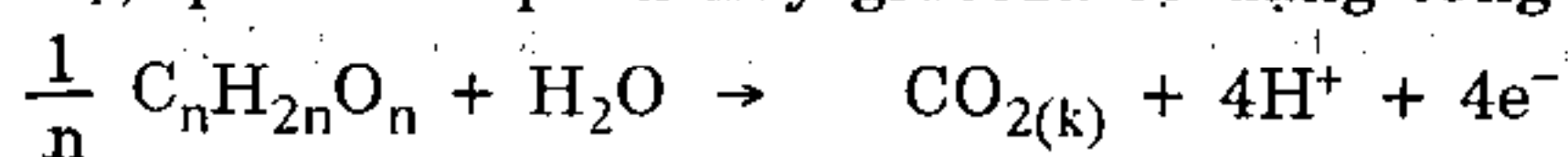


Đó là kết quả của một phản ứng dây chuyền từ ba quá trình: quang hóa photpho tuần hoàn, phân ly H_2O và hấp thụ CO_2 . [2]

V.1.2.2. Quá trình phân hủy sinh khối

Vòng tuần hoàn cacbon sinh học thực chất có thể nói là vòng tuần hoàn của CO_2 . Dưới những điều kiện của môi trường ôxy hóa thì tất cả các chất hữu cơ biến đổi thành CO_2 do các vi sinh vật dị thể có thể phân hủy các chất này. Trong quá trình phân hủy có xảy ra quá trình nhận các chất dinh dưỡng và tạo thành năng lượng do hô hấp (đồng hóa và dị hóa).

Ví dụ, quá trình phân hủy glucoza có dạng tổng quát:

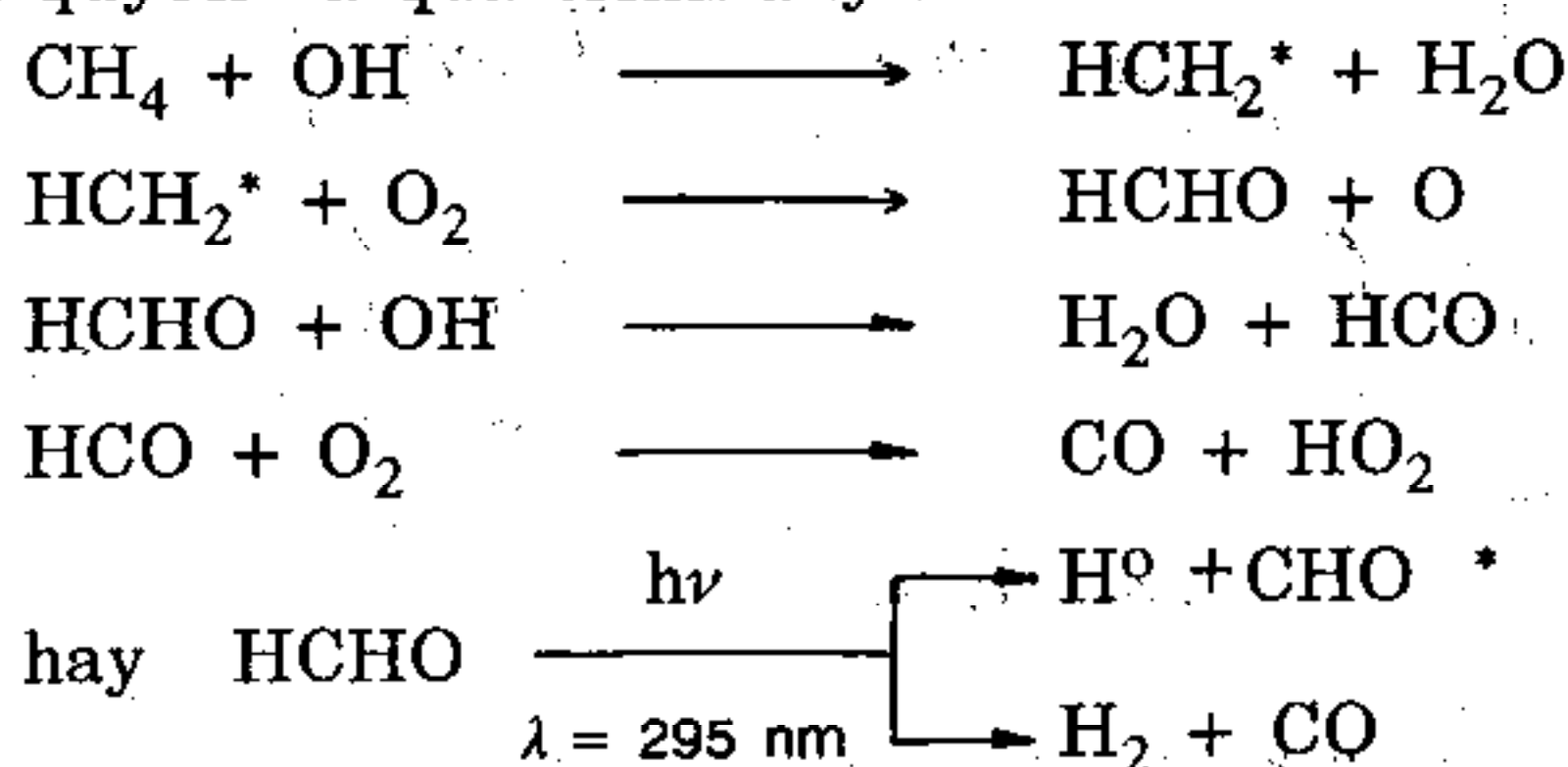


Động lực của quá trình này là sự tách hóa sinh của các chất hữu cơ do các vi sinh vật không tham gia phản ứng quang hợp với mục đích thu năng lượng.

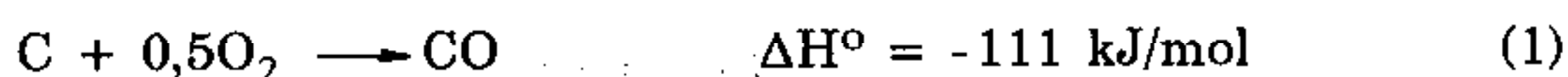
V.1.2.3. Chu kỳ mêtan - cacbonic (CH_4 - CO_2)

Mêtan và cacbonic là những chất đại diện đơn giản nhất của cacbon với hóa trị của cacbon - 4 đến +4. Mêtan được sử dụng trong sinh quyển như là nguồn năng lượng và nguồn cacbon đối với vi khuẩn methylo-trophes và được oxy hóa thành CO_2 . Ở điều kiện yếm khí thì nó tiếp tục trơ lì và có thể được oxy hóa sinh học trong thủy quyển hoặc bởi các ion sunfat. Lượng mêtan của khí quyển chiếm khoảng 1% tổng lượng cacbon trong khí quyển (hơn 80% chủ yếu có nguồn gốc sinh học).

Bên cạnh việc oxy hóa bằng vi sinh thì việc oxy hóa mêtan ở tầng đối lưu là sự oxy hóa bởi các gốc có xúc tác quang học qua bước trung gian tạo thành H_2CO và CO thành CO_2 . Đây là nguồn giảm CH_4 một cách đáng kể trong khí quyển và quá trình xảy ra như sau:



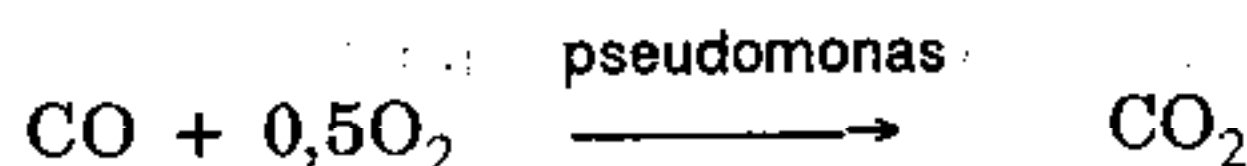
CO là sản phẩm trung gian sinh ra khi đốt cháy không hoàn toàn các hợp chất cacbon:

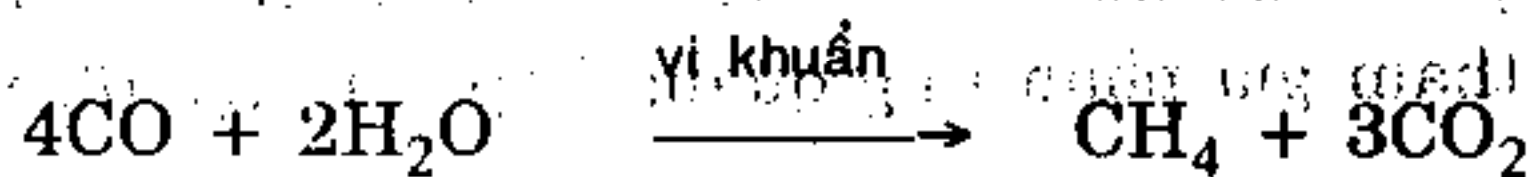


Từ phương trình (3) ta thấy, khi nhiệt độ tăng phản ứng chuyển dịch về phía tạo thành CO .

Bảng V-2 đưa ra nguồn gốc khác nhau của CO trong khí quyển đã chỉ ra rằng, 75% lượng CO tạo thành là từ các nguồn tự nhiên. Nồng độ CO trong khí quyển khá ổn định (0,1-0,2 ppm ở Bắc bán cầu và 0,05 - 0,08 ppm ở Nam bán cầu) và thời gian lưu của CO , $\tau_{\text{CO}} = 0,1$ đến 0,3 đã cho phép đẩy mạnh cơ chế phân hủy có hiệu quả.

Bên cạnh quá trình oxy hóa quang học ở tầng đối lưu còn có những biến đổi sinh hóa trong lòng đất, dưới tác dụng của các vi khuẩn yếm khí (pseudomonas, azobacter) cũng tạo ra CO_2 , rồi sau đó nhờ tác động của một số vi khuẩn lại tạo thành CO_2 và CH_4 :

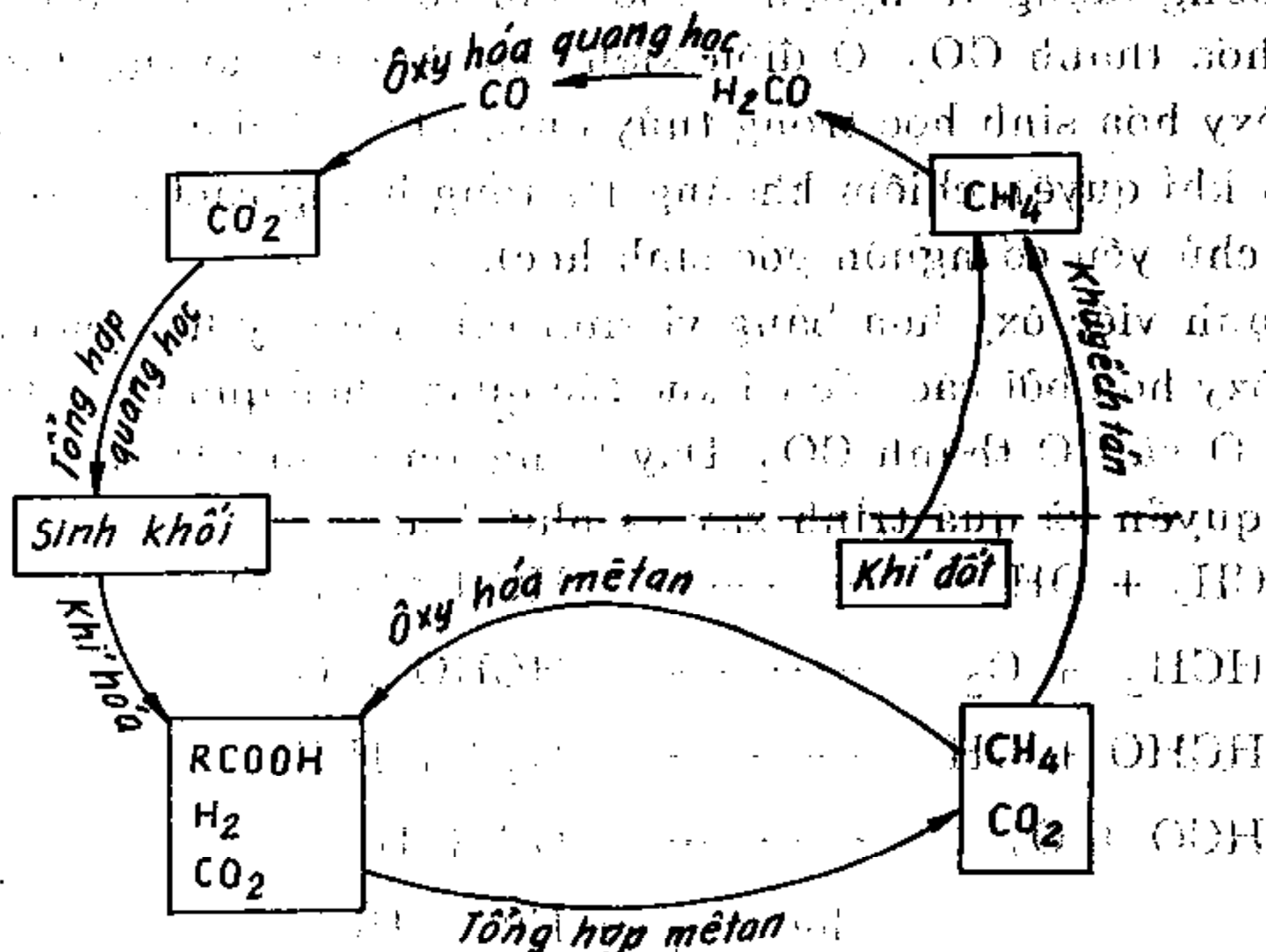




mêtan

Đất có thể hấp thụ lượng CO_2 tới 1 kg/m^2 năm.

Hình V-2 mô tả vòng tuần hoàn CO_2 - CH_4 trong môi trường



Hình V-2. Vòng tuần hoàn CO_2 - CH_4 [2]

Bảng V.2. Nguồn gốc của CO trong khí quyển [2]

Nguồn	CO; triệu tấn/năm	%
Nguồn tự nhiên		
Ôxy hóa metan	650	20
Ôxy hóa hợp chất cacbua hydro bậc cao	850	25
Đốt sinh khối	1000	30
Dại dương	95	3
Phân hủy thực vật	50	1
Nguồn nhân tạo		
Quá trình đốt	700	21
Tổng số	3400	100

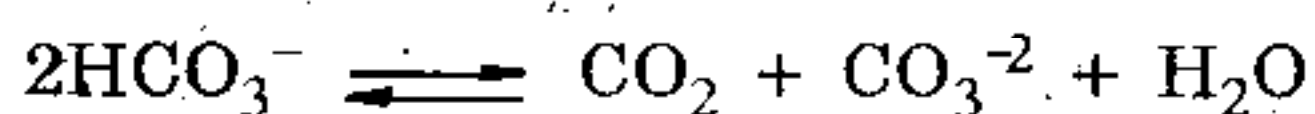
V.1.3. Con người và vòng tuần hoàn cacbon

Hiện nay khoảng 10% các nguồn cacbon chuyển hóa là có nguồn gốc do các hoạt động của con người - Nguồn gốc chính là quá trình khai thác và

biến đổi các nhiên liệu chứa cacbon để sử dụng làm năng lượng và nguyên liệu. Các nguồn như dầu mỏ, khí đốt, than đá vẫn là nguồn nhiên liệu được sử dụng từ xa xưa (bên cạnh những nguyên liệu hạt nhân tồn tại trong thiên nhiên) và vẫn còn là nguồn nguyên liệu chính.

Việc con người thải vào khí quyển 2500 triệu tấn CO_2 /năm chiếm 0,3% tổng lượng CO_2 trong khí quyển đã tạo nên một lớp màn kính bao quanh Trái đất, dẫn tới việc làm nóng Trái đất và ngăn không cho các tia nhiệt từ Trái đất đi vào vũ trụ. Mặt khác sự tăng áp suất riêng phần của O_2 đã dẫn tới việc làm giảm lượng sản phẩm của các phản ứng tổng hợp quang hóa sơ cấp do đó thay đổi hàm lượng CO_2 , H_2O và các chất dạng vô cơ khác.

Quá trình tạo thành và tiêu thụ CO_2 thay đổi ảnh hưởng tới một loạt các cân bằng tiếp theo đó. Hàm lượng CO_2 trong khí quyển tăng sẽ làm giảm pH trong nước mưa và dẫn tới việc phong hóa các đá cacbonat. Việc giảm pH trong nước biển sẽ dẫn tới sự chuyển hóa các photphat và ion kim loại trong nước - Tiếp theo đó việc tiêu thụ CO_2 tổng hợp quang học trong nước ở điều kiện khuyếch tán CO_2 chậm sẽ dẫn tới sự chuyển dịch cân bằng:



và kết tủa CaCO_3 .

Đối với việc tích tụ CO thì ảnh hưởng của các hoạt động nhân tạo rất rõ ràng và đặc biệt có tính cục bộ ở từng khu vực. Các gốc H^+ tạo thành do phản ứng của CO với gốc OH ở tầng đối lưu là nguồn đầu tiên tạo gốc HO_2 và tham gia vào vòng tuần hoàn $\text{NO}_x - \text{O}_3$. Ở nồng độ 100 ppm, CO đóng vai trò chất tham gia phản ứng với các khối quang hóa rất rõ rệt.[3]

Bên cạnh những chuyển hóa có tính toàn cầu của các hợp chất cacbon đơn giản do các hoạt động nhân tạo, còn có ảnh hưởng mang tính khu vực lên vòng tuần hoàn cacbon và những cơ chế hóa sinh xác định chúng. Nhiều chất hữu cơ sản xuất bằng phương pháp tổng hợp như các chất cao phân tử, chất đốt, dầu, sơn, màu, thuốc trừ sâu... đã ảnh hưởng tới vòng tuần hoàn sinh học của cacbon, dẫn tới những thay đổi bên trong hệ thống sinh thái (tế bào, bộ phận, số lượng, đặc tính sinh học và môi trường...) và bắt buộc con người phải có biện pháp ngăn chặn chúng.

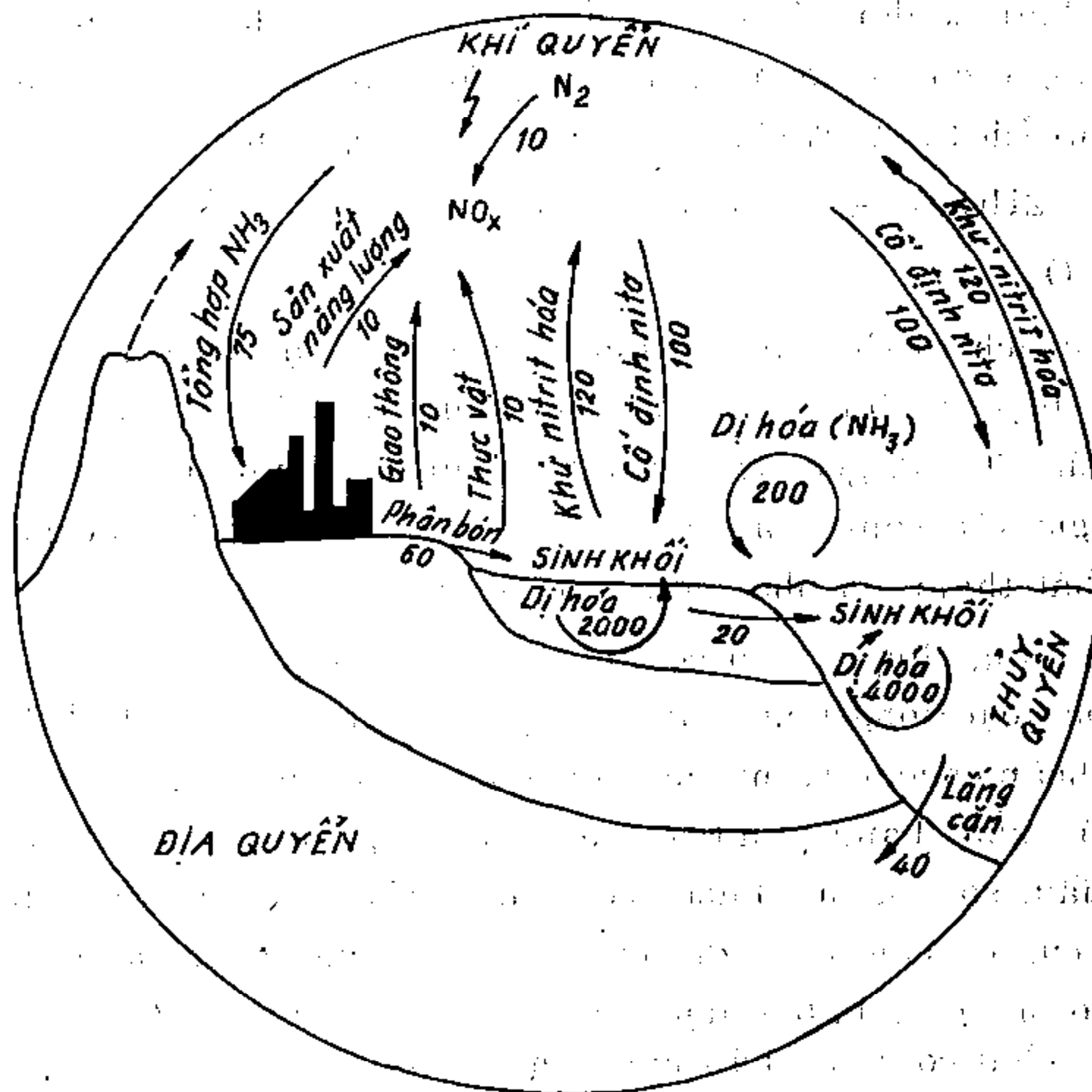
V.2. VÒNG TUẦN HOÀN CỦA NITƠ

Nitơ tạo thành hàng loạt các hợp chất vô cơ và hữu cơ quan trọng trong khí quyển, thủy quyển, địa quyển và sinh quyển qua các phản ứng hóa học. Nguyên tử nitơ có khả năng tham gia phản ứng oxy hóa với các hóa trị từ -3 đến +5, vì vậy hóa học môi trường của nitơ trước hết là phản ứng chuyển điện tử (khử) rất có ý nghĩa trong cơ chế hóa học và sinh học. Một số ví dụ

về các hình thái của nitơ như sau:

-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
NH_3 NH_4^+	NH_2		N_2	N_2O	NO	HNO_2	NO_2	HNO_3
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ $\text{R}-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$			$\text{R}_2\text{N}-\text{NO}$			NO_2^-	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ NO_3^-	

Hóa học của vòng tuần hoàn nitơ mô tả sự biến đổi của các liên kết nitơ trong thực vật (cố định nitơ), sự hình thành lại của nitơ trong khí quyển từ nitrat (khử nitrat) cũng như một số nguyên tố khác trong môi trường. Hình V-3 mô tả vòng tuần hoàn của nitơ trong môi trường.



Hình V-3. Vòng tuần hoàn của nitơ trong môi trường [2]

V.2.1. Các nguồn nitơ trong môi trường

Nguồn nitơ chính trong môi trường là nitơ có trong khí quyển, ngoài ra nitơ còn có trong địa quyển và thủy quyển và người ta đã ước đoán theo số liệu ghi trong bảng V.3 dưới đây.

Bảng V.3. Phân bố nguồn nitơ trong môi trường

Nguồn	Khối lượng; triệu tấn
<i>Địa quyển</i>	$0,2 \cdot 10^{12}$
Đá	$0,2 \cdot 10^{12}$
Lắng	$0,4 \cdot 10^9$
<i>Thủy quyển</i>	$23 \cdot 10^6$
Nitơ hòa tan	$22 \cdot 10^6$
Hợp chất vô cơ chứa nitơ	$0,6 \cdot 10^6$
<i>Khí quyển</i>	$3,9 \cdot 10^9$
<i>Sinh quyển</i>	$3,9 \cdot 10^6$
Sinh vật sống trong đất	$12 \cdot 10^3$
Sinh vật sống ở biển	$0,5 \cdot 10^3$
Sinh vật chết trong đất	$300 \cdot 10^3$
Sinh vật chết ở biển	$600 \cdot 10^3$

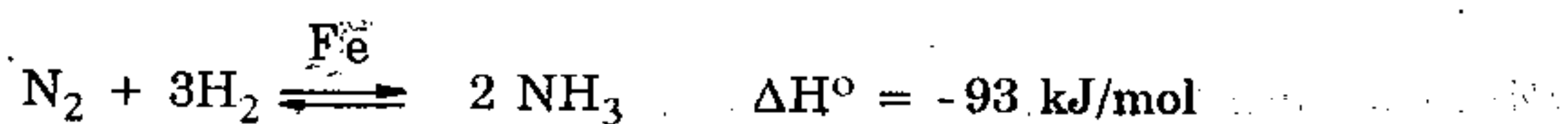
Vòng tuần hoàn nitơ được bắt đầu bằng quá trình cố định nitơ do quá trình vận chuyển nitơ trong khí quyển, địa quyển, thủy quyển và sinh khối. Việc cố định nitơ bằng sinh học được giúp đỡ bởi các vi khuẩn sống tự do như vi khuẩn hiếu khí, bán kỵ khí và yếm khí với những thực vật bậc cao. Đây là một quá trình xúc tác sinh học cần có mặt của hệ thống men nitrogenase. Nitrogenase gồm hai phân tử chất protein:

- Molybdoferredoxin có khối lượng phân tử vào khoảng 220.000, có chứa hai phân tử molipđen (Mo) và 20 đến 40 nguyên tử sắt (Fe) cũng như 22 ÷ 30 nguyên tử lưu huỳnh (S) và đá cystein.
- Azoferredoxin có khối lượng phân tử 45.000 ÷ 65.000, có 4 nguyên tử sắt và 4 phân tử sunfua hydro (H_2S) cùng với đá cystein.

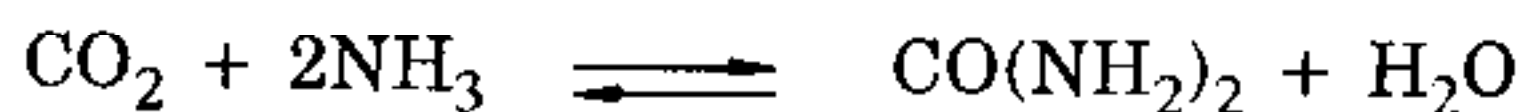
Một liên kết nitơ chỉ xuất hiện khi có mặt hai phức protein là chất cho điện trở, ATP (chất cung cấp năng lượng) và cation kim loại (ví dụ Mg^{2+}). Những nghiên cứu có tính chất hệ thống về mô hình chức năng nitrogen đã chỉ ra rằng, trong quá trình cố định nitơ qua những phản ứng xúc tác molipđen, sẽ dẫn tới các phản ứng tạo molipđen nitro có vai trò như một sản phẩm trung gian. Ngày nay với hệ thống hóa học tính vi người ta đã biết rằng phần lớn các phức kim loại chuyển tiếp có xu hướng tạo thành phân tử nitơ, là những phân tử trong sự có mặt của những chất khử mạnh với xúc tác đồng thể sẽ chuyển thành amôniac hoặc các hợp chất nitơ.

Việc cố định nitơ bằng phương pháp hóa học do nhu cầu ngày càng tăng về phân đạm đã chuyển hóa 20% ÷ 30% lượng nitơ trong khí quyển.

Quá trình hydro hóa nitơ có xúc tác xảy ra như sau:



Quá trình này mô tả một sự tổng hợp (dựa trên sự phát triển của kỹ thuật công nghiệp hóa chất) có ưu điểm trội hơn so với quá trình cố định nitơ bằng sinh học khi so sánh về độ lớn của thiết bị và thời gian. Khoảng 2/3 sản phẩm NH_3 sản xuất ra được sử dụng để sản xuất phân đạm (urê, nitrat). Với CO_2 sinh ra do sản xuất khí NH_3 tổng hợp từ nguyên liệu là than đá, ta có thể kết hợp NH_3 với CO_2 để tổng hợp urê theo quá trình sau:



Urê là một ví dụ ít có đối với các chất được hình thành đồng thời do quá trình biến đổi nhân tạo và của tự nhiên.

Từ các chất ban đầu là CO_2 và NH_3 , có thể tạo ra urê dưới những điều kiện phản ứng 150 tới 200°C và 10 tới 20 MPa. Hiện nay với khối lượng các thiết bị công nghệ hiện có trên thế giới, sản lượng urê 35 Mt/năm tương đương với lượng urê do sản xuất bằng sinh học của $5 \cdot 10^9$ người trên Trái đất.

Quá trình ôxy hóa nitơ thành NO_x là quá trình thu nhiệt:



Phản ứng này sinh ra từ quá trình ôxy hóa nitơ trong khí quyển hay trong những quá trình sản xuất năng lượng khác. Người ta tính lượng NO_x ($x = 1; 2$) sinh ra trong phạm vi toàn cầu là 40 Mt nitơ/năm, trong đó 50% có nguồn gốc tự nhiên (gió bay, hoạt động của vi khuẩn trong đất, cháy rừng...) và còn lại là do nguồn gốc nhân tạo (sản xuất năng lượng, do quá trình đốt cháy, do xe cộ...)

Quá trình trao đổi nitơ giữa khí quyển và bề mặt Trái đất hoặc biển là do sự vận chuyển các liên kết nitơ như là thành phần hòa tan trong nước mưa (tách ướt) hoặc do hấp thụ hoặc do các hạt bụi lắng (tách khô), số lượng giả thiết khoảng 200 Mt/năm đã được các kết quả nghiên cứu khẳng định.

Các nitơ cố định ở thủy quyển và sinh quyển được xác định trước hết bởi hàng loạt các quá trình khử và thủy phân có xúc tác sinh học như quá trình urê hóa, amôn hóa, nitrat hóa, khử nitrat hóa. Trong đó nitơ quay trở lại khí quyển ở dạng N_2 hoặc N_2O . Số mol N_2O chiếm khoảng 5% tổng số. Lượng hợp chất nitơ tích tụ trong cơ thể sống khá ít ỏi và chỉ vào khoảng 10^4 Mt. Trong quá trình khoáng hóa, một lượng NH_3 được giải phóng. Theo một số tính toán thì chỉ có khoảng 11% nitơ trong phân bón được chuyển qua quá trình dinh dưỡng giữa đất và cây trồng, động vật để đến con người.

Còn khoảng 40% nitơ được chuyển vào nước thải và nước bề mặt trước khi tham gia quá trình khử nitrat ở ngoài. [2]

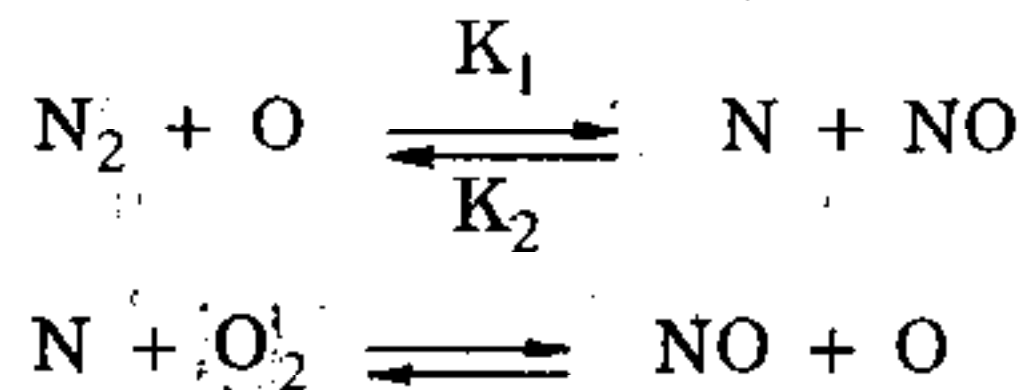
Vòng tuần hoàn nitơ dưới tác động tích cực của các hoạt động nhân tạo đặt ra một loạt các vấn đề sinh thái mà việc kiểm soát và chế ngự chúng đòi hỏi cao đối với các ngành khoa học và kỹ thuật. Trước hết là:

- Việc tăng nồng độ của các hợp chất nitơ bay hơi (NO_x , N_2O , NH_3 , nitroamin) ở tầng bình lưu và đối lưu, dẫn tới tăng tốc độ các chu kỳ phản ứng trong khí quyển.
- Tăng quá trình trao đổi của các hợp chất nitơ giữa khí quyển và bề mặt Trái đất.
- Tăng nồng độ của các phần oxy hóa ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, NH_4^+ , NO_2^-) trong thủy quyển
- Tăng nồng độ NO_3^- trong nước ngầm và nước bề mặt.

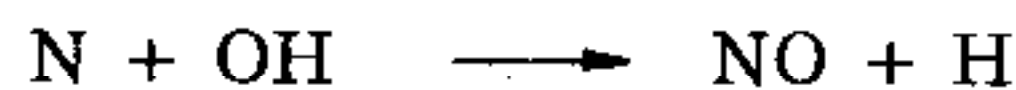
V.2.2. Hóa học của vòng tuần hoàn nitơ

V.2.2.1. Việc tạo thành và phản ứng của các hợp chất nitơ trong khí quyển

Hóa học khí quyển của nitơ trước hết là của các oxyt NO và NO_2 , mà nồng độ của chúng được xác định qua cân bằng ổn định quang hóa. NO và NO_2 xuất hiện do kết quả của quá trình phân hủy nhiệt các phân tử nitơ với tác nhân tham gia phản ứng là các gốc hóa học, theo chuỗi phản ứng sau:



hoặc qua phản ứng:



Và hằng số cân bằng của phản ứng tổng:



là $\log K = -9452T^{-1} + 1,0884$.

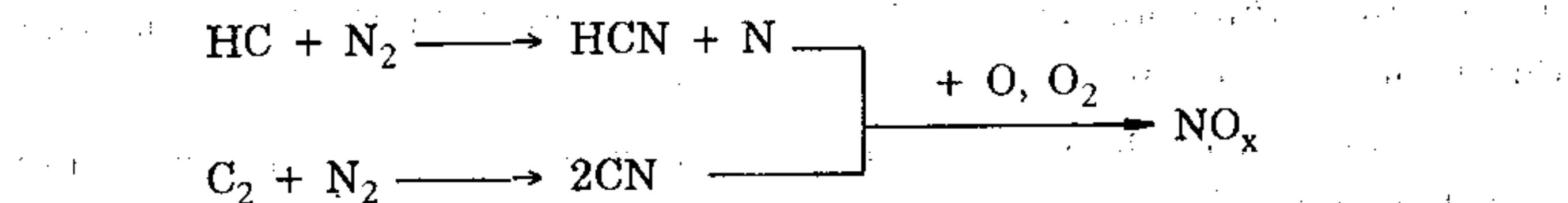
Phản ứng phải tiến hành ở nhiệt độ rất cao ($T \geq 2500^\circ\text{K}$). Tuy vậy đứng về mặt nhiệt động, ở nhiệt độ cao phản ứng chuyển về phía trái. Để ổn định về nhiệt động cần đưa nhiệt độ mau chóng về miền nhiệt độ thấp

Quá trình tạo thành NO chịu ảnh hưởng mạnh của nhiệt độ phản ứng, thời gian lưu và áp suất riêng phần của oxy. Tốc độ của quá trình oxy hóa nitơ có thể tính theo phương trình động học sau:

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = 2k_1(T).K_0(T).C_{N_2}.C_{O_2}^{0.5}$$

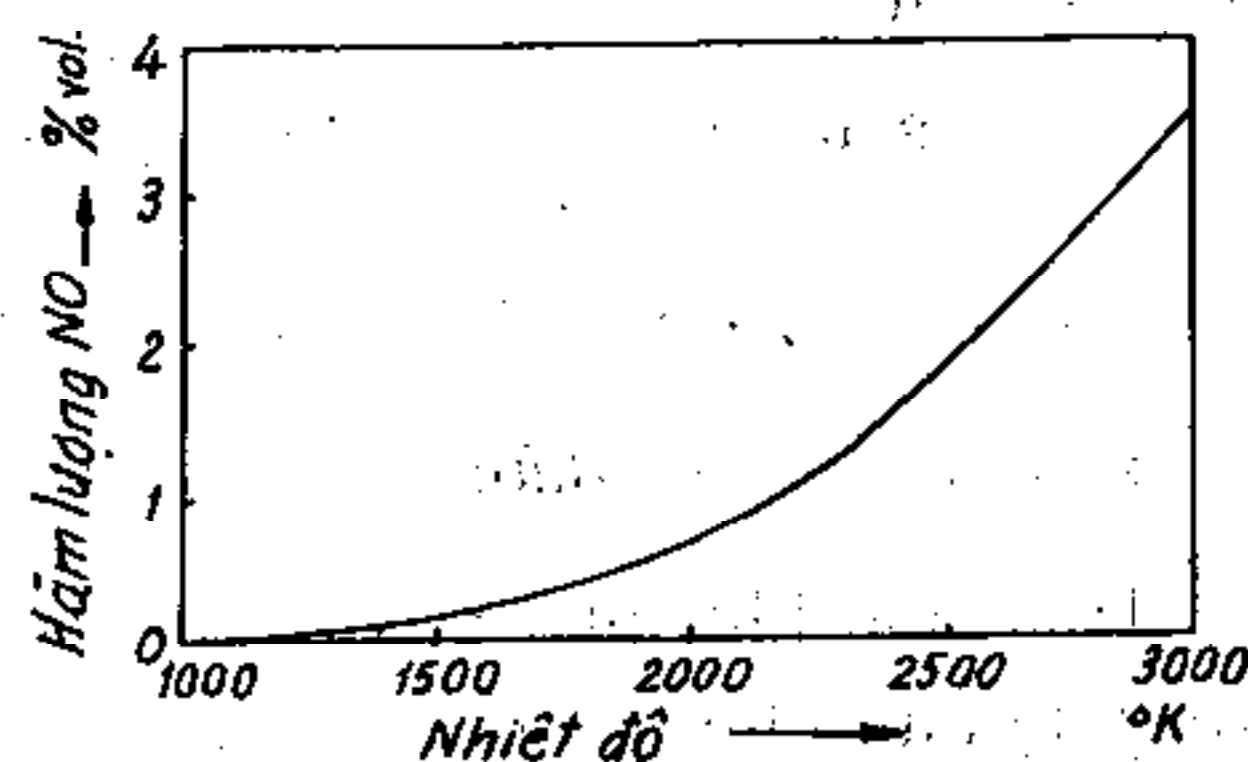
trong đó: K_0 - hằng số cân bằng của phản ứng phân ly phân tử oxy.

Trong quá trình sản xuất năng lượng, việc tạo thành NO do oxy hóa các thành phần nitơ trong nhiên liệu và do ảnh hưởng của gốc cacbon lên phân tử N_2 như sau:



Tiếp theo NO xuất hiện trong quá trình oxy hóa ở tầng bình lưu của khí N_2O do nguyên tử oxy.

Sự sản sinh NO từ các thiết bị sản xuất của công nghệ các hợp chất nitơ chỉ có ý nghĩa cục bộ từng khu vực. Đối lại với lượng NO_x phát ra bởi thiết bị sản xuất HNO_3 (trong đó có 60% NO_2) thì lượng NO_x từ những quá trình phóng điện từ cũng như từ quá trình cháy (phóng tia lửa điện) và

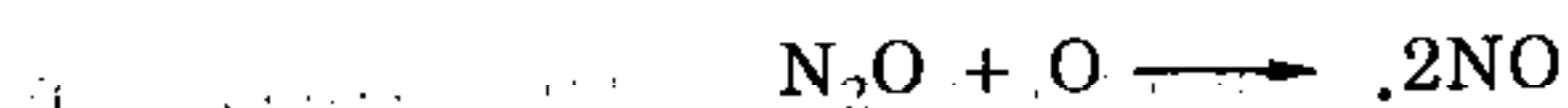


Hình V.4. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của nồng độ cân bằng NO trong khí quyển.

các quá trình tự nhiên khác chiếm tới 90% là NO. Đó là do tốc độ oxy hóa $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ ở điều kiện khí quyển rất chậm. Ngược lại quá trình oxy hóa NO do ôzôn hoặc các gốc HO_2 lại xảy ra rất nhanh và là những phản ứng cơ bản của hóa học nitơ trong khí quyển. Do hằng số phân ly quang học của NO_2 rất cao nên thời gian lưu của NO và NO_2 nhỏ hơn các liên kết nitơ khác (Bảng II.2).

NO_x đi vào những hệ thống đa phức H - N - O hoặc H - C - N - O qua hàng loạt các phản ứng hóa học và sinh học. Thực tế các quá trình khử được tăng tốc độ do mối liên kết với chu kỳ NO_x . Hàm lượng ôzôn của khí quyển chịu ảnh hưởng do phản ứng với NO (giảm ôzôn) cũng như do phản ứng phân hủy quang học của NO_2 thành NO và oxy nguyên tử (nguồn sinh ôzôn).

Quá trình phân ly N_2O ở tầng bình lưu được mô tả bằng phương trình:



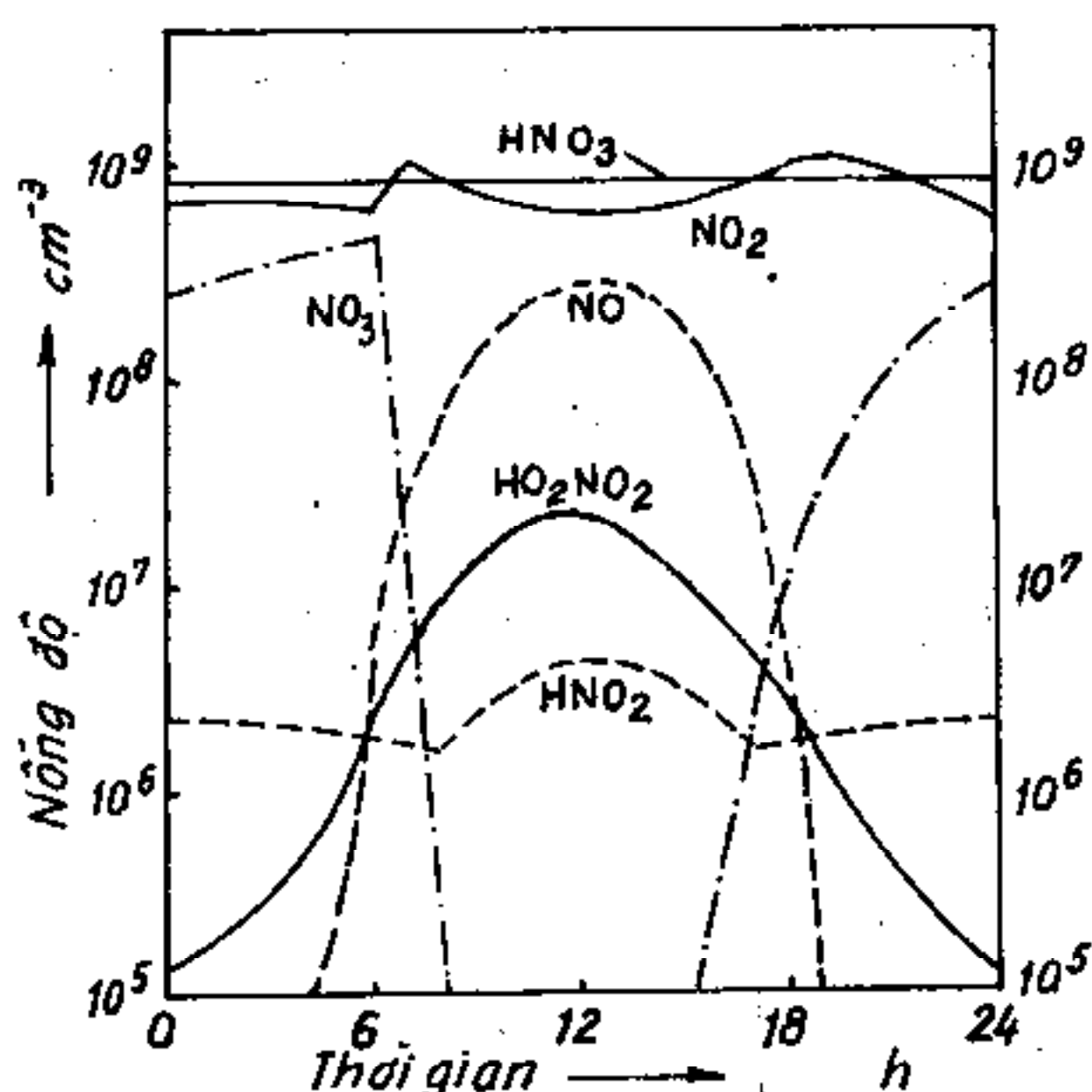
Đây chính là quá trình tạo ra NO và tiêu thụ O nguyên tử, nguồn gốc dẫn đến quá trình phân hủy và tạo thành ôzôn trong khí quyển. Đã có nhiều

Bảng V.4. Nồng độ trung bình và thời gian lưu của các hợp chất nitơ trong khí quyển [2]

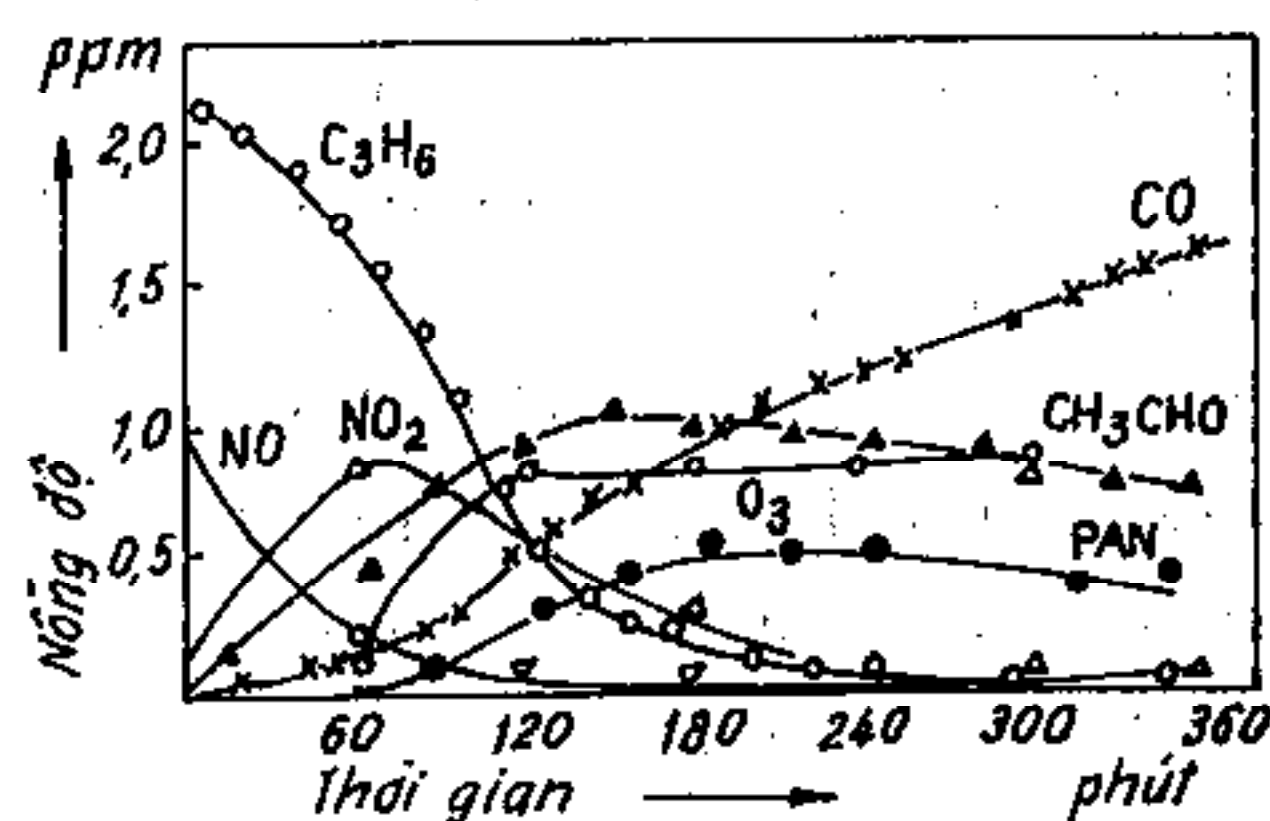
	Tầng đối lưu	Nồng độ; ppb		Thời gian lưu; s
		Trung tâm toàn cầu		
N ₂	0,78.10 ⁹			10 ¹³
NH ₃	5	10... 50		10 ⁶
N ₂ O	330	280... 350		10 ⁹
NO, NO ₂	5	100... 1000		10 ²
HNO ₃	0,5	10		10 ⁵

ý kiến khoa học cho rằng, khoảng 50% nguyên nhân gây nên việc phá hủy tầng ôzôn là do các ôxyt nitơ [4]

Việc phân hủy NO_x từ những chu trình có xúc tác do liên kết với các gốc hydrôxyl, perôxyl, perôxyacetyl thành HONO₂, HO₂NO₂ hoặc CH₃C(O)O₂NO₂ (PAN) dẫn tới việc hình thành các khói quang hóa. Ảnh hưởng mạnh của các tia mặt trời lên phổ của các thành phần tạo nên khói quang hóa được mô tả ở hình V-5:

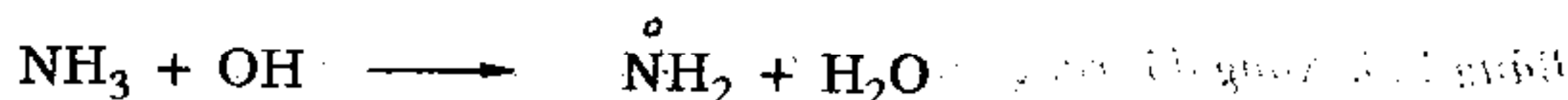


Hình V-5. Nồng độ của các liên kết NO theo thời gian trong khí quyển [3]

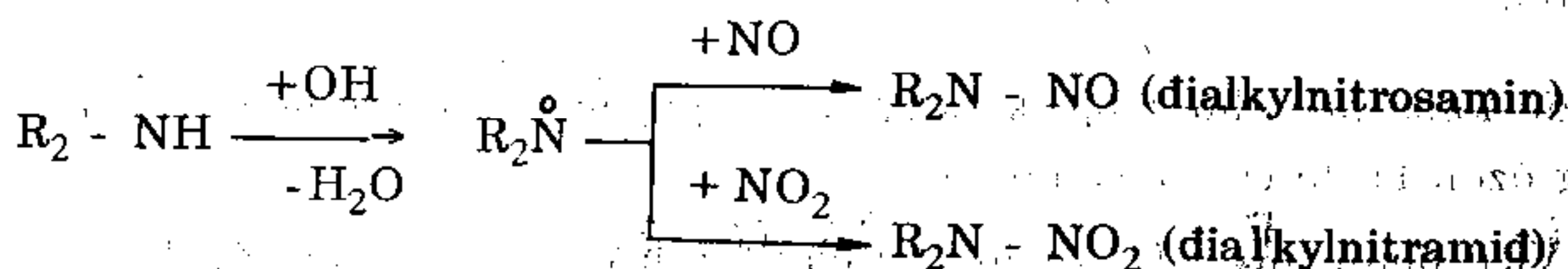
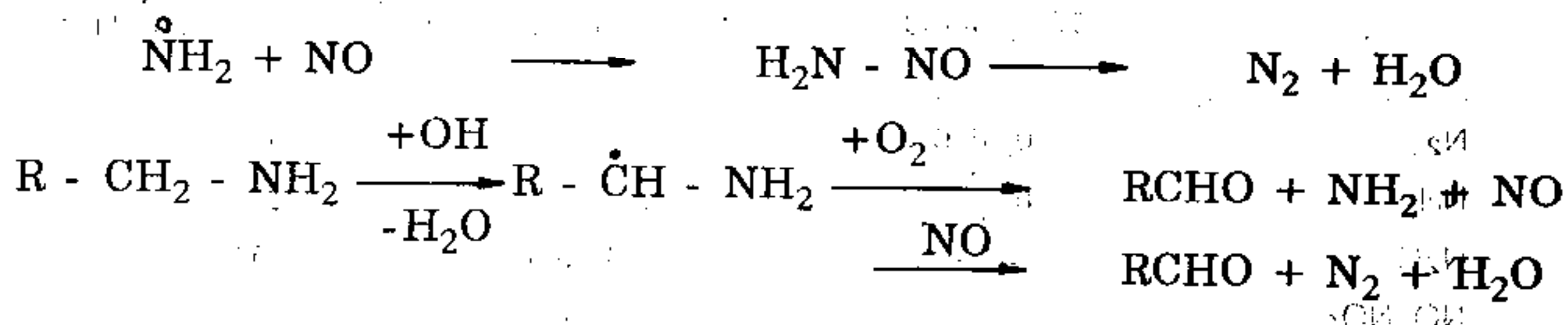


Hình V-6. Sự phụ thuộc vào thời gian của thí nghiệm tổng hợp các khói quang hóa [3]

Amôniac (NH₃) là một trong những hợp chất nitơ có trong khí quyển. Khoảng 80% NH₃ được sử dụng để tham gia phản ứng trung hòa các axit trong khí quyển và sau một thời gian (1 ngày) do quá trình ẩm ướt sẽ trở thành NH₄⁺ và quay trở về mặt đất. Một phần nhỏ (dưới 5%) nằm dưới dạng các hợp chất ôxy hóa. NH₃ và liên kết N - H tham gia phản ứng với gốc OH trong khí quyển theo phương trình sau:



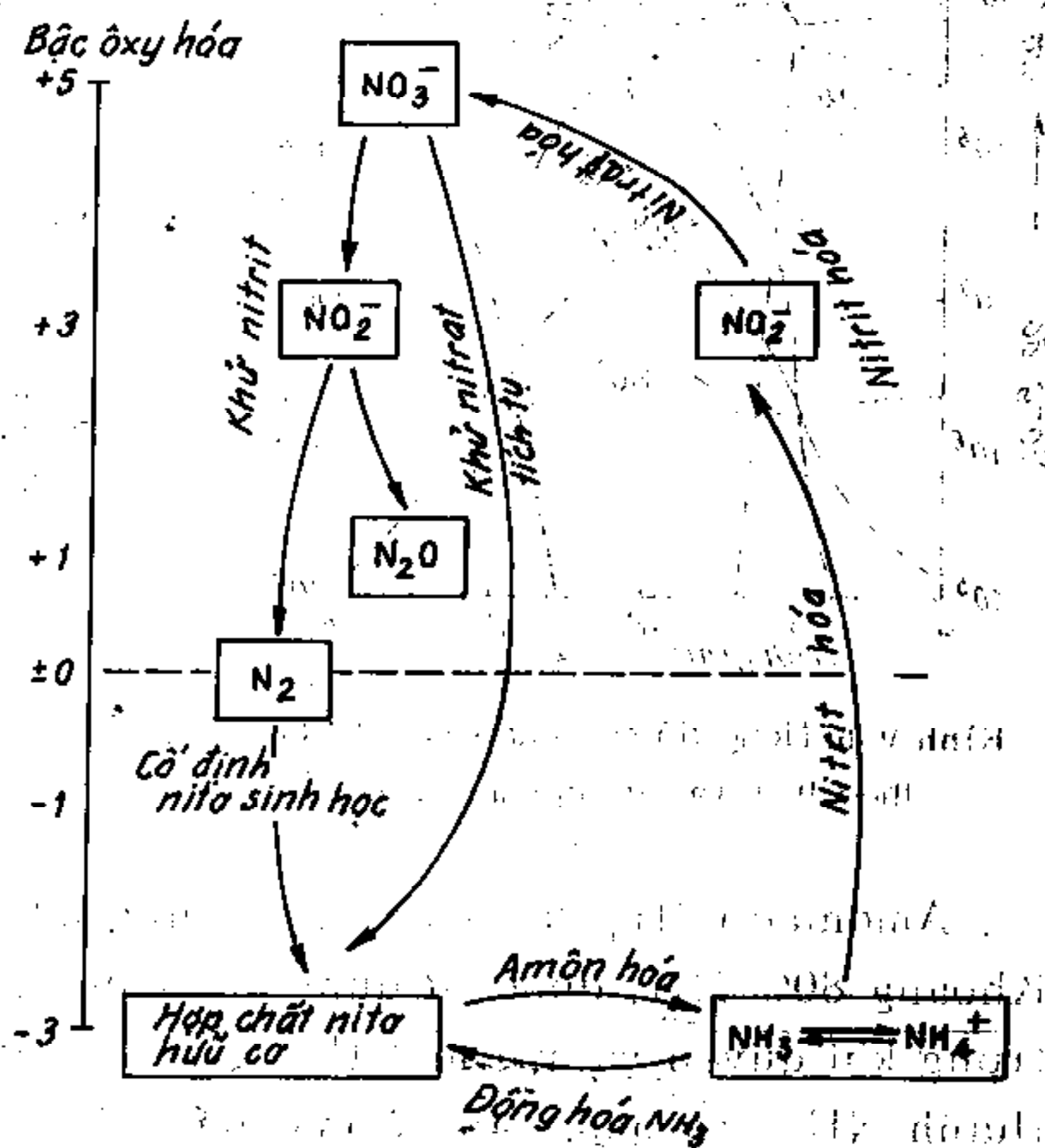
Các quá trình tiếp theo phụ thuộc vào độ bền tương đối của các liên kết đồng thể có khả năng phân hủy. Sản phẩm cuối cùng có thể là nitơ, nitroamin, nitramid.



Liên kết N - H được coi như là nguồn gốc đầu tiên của các nitrosamin có tác dụng gây độc và ung thư.

V.2.2.2. Các phản ứng của hợp chất nitơ trong thủy quyển và sinh quyển

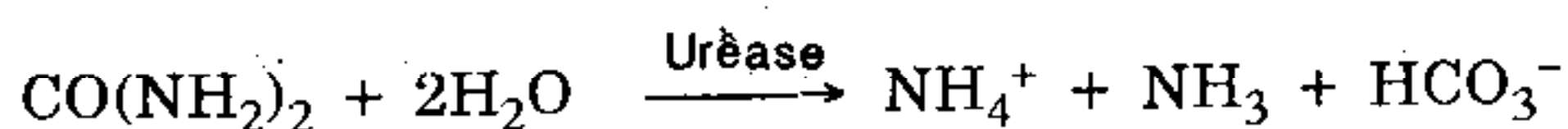
Nhiều hợp chất nitơ hòa tan trong nước đã dẫn tới sự tăng nồng độ các hợp chất nitơ trong nước bề mặt. Trước hết là urê, sản phẩm của quá trình urê hóa và phân bón nhân tạo; amoniac và muối amôn từ phân bón, từ quá trình thối rữa và từ dây chuyền dinh dưỡng sinh học cũng như từ nước thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp và sản phẩm oxy hóa của các liên kết nitơ hóa trị thấp. Ngoài ra còn có các ion NH_4^+ sinh ra do trao đổi cation với những khoáng huyền phù trong pha rắn và từ những nguồn nitơ trong đất (ước tính vào khoảng 10^6 triệu tấn nitơ) và quá trình lắng đọng giữ lại cũng như hàng loạt



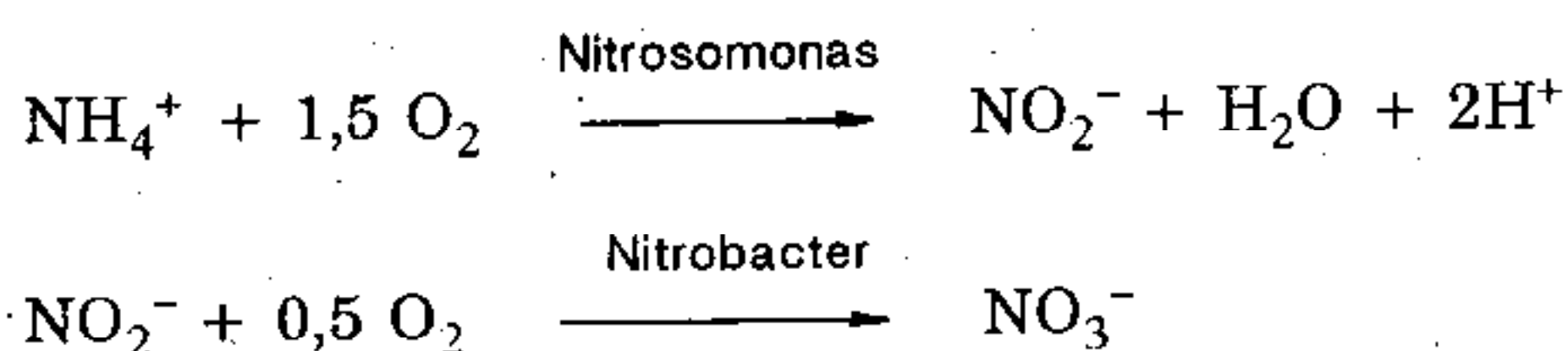
Hình V-7. Vòng tuần hoàn vi mô của nitơ.

các hợp chất chứa nitơ từ các quá trình tự nhiên (amônaxit, amid, hợp chất nitơ dị vòng) hoặc do các hoạt động nhân tạo (bioziol, cloamin xianit)

Hình V-7 mô tả các quá trình quan trọng nhất của vòng tuần hoàn vi mô của nitơ trong thủy quyển. Bên cạnh quá trình oxy hóa khử và những phản ứng bazơ axit là những quá trình hóa học nối hoặc phân tách liên kết N-C. Những phản ứng quan trọng liên kết nitơ trong thủy quyển và ở bề mặt Trái đất là những phản ứng thủy phân urê bởi xúc tác enzym urê, những phản ứng này chịu ảnh hưởng nhiều của điều kiện pH và có thể mô tả theo phương trình sau:



Cũng như việc oxy hóa vi sinh của ion amôn (NH_4^+) qua bậc nitrit thành nitrat (nitrat hóa):

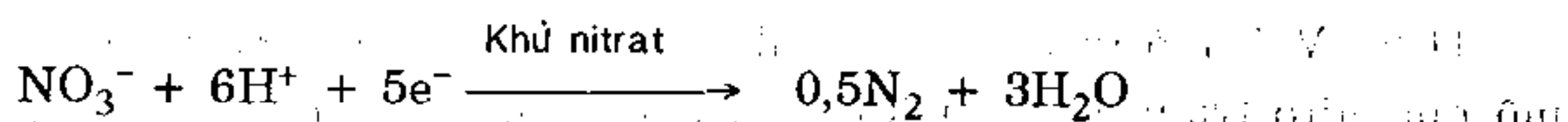


Cả hai phản ứng trên (thủy phân urê và oxy hóa vi sinh NH_4^+) đều có thể bị hạn chế bởi hàng loạt các chất khác và người ta đã ứng dụng đặc tính này để sử dụng một cách tốt hơn các loại phân bón chứa nitơ. Ở những vùng đất hấp thụ kém thì quá trình amôn hóa ảnh hưởng mạnh tới bước chuyển hóa NH_3 vào pha khí. Các quá trình nitrit và nitrat hóa sẽ bị ảnh hưởng bởi các vi khuẩn hóa sinh vì chúng sử dụng năng lượng để đồng hóa CO_2 hoặc HCO_3^- hòa tan. Những vi khuẩn này phát triển tương đối chậm tới mức luồng oxy tiêu thụ cho quá trình oxy hóa không cân bằng hoặc không hoàn toàn cân bằng, với nhu cầu oxy hóa sinh học. Tốc độ phát triển của quá trình nitrit hóa bị hạn chế bởi các liên kết cacbon hữu cơ, vì một phần nitơ cần thiết tiêu thụ cho sản xuất sinh khối. Quá trình biến đổi nitơ trong nước bề mặt dẫn tới việc tăng nồng độ NO_3^- , một sản phẩm rất cần phải giới hạn vì gây nhiễm độc nước. Người ta tính ra rằng hàng năm có khoảng 30.10^3 tấn nitơ được vận chuyển ra biển dưới dạng nitrat.

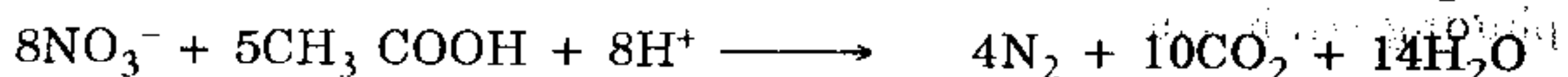
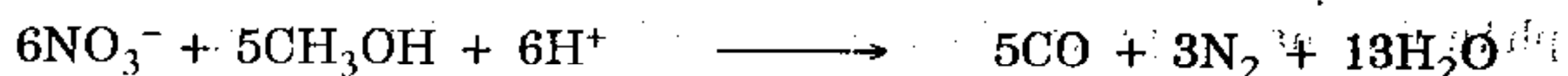
Biến đổi sinh hóa của nitrat hòa tan có thể có hai cơ chế. Một là ion NO_3^- làm chất dinh dưỡng cho phản ứng enzym của các hợp chất nitơ - nitrat thành liên kết nitơ hóa trị - 3. Đây là thành phần được sử dụng cho việc tạo thành các liên kết nitơ hữu cơ đối với tế bào sống (tương tự như phản ứng khử nitrat). Mặt khác hàng loạt các vi khuẩn hiếm khí, dị thể tác động tới nitơ - nitrat dưới những điều kiện không oxy hóa như là chất nhận điện tử để phân hủy hợp chất hữu cơ. Sản phẩm khử tạo thành là N_2 ,

NO_2^- và N_2O (xem hình V.1-8).

Phản ứng tổng như sau:



Chất khử có thể là H_2 , hoặc là các hợp chất hữu cơ cacbua hydro. Hệ số tỷ lệ lượng của quá trình khử nitrat hóa được xác định bởi chỉ số oxy hóa trung bình của cacbon. Ví dụ qua các phản ứng sau:



Các phương trình phản ứng nêu trên không đề cập đầy đủ tới cân bằng của nitơ trong môi trường vì còn có một phần nitơ cần thiết cho việc tạo thành sinh khối.

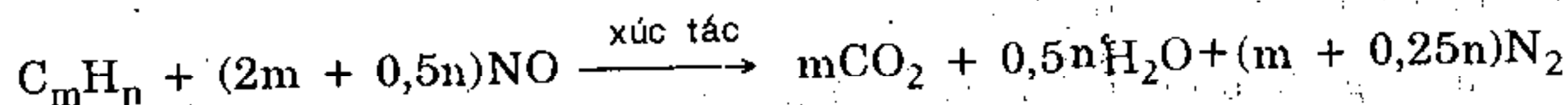
V.2.3. Kiểm soát nhân tạo đối với vòng tuần hoàn nitơ

Các vấn đề sinh thái nảy sinh do việc xuất hiện ngày càng nhiều các hợp chất khác nhau của nitơ ở dạng khí và lỏng đã được con người vận dụng các biện pháp khoa học kỹ thuật để khống chế. Các biện pháp này hoặc là đề cập tới việc tạo nguồn sinh ra hợp chất hoặc là các biện pháp công nghệ sinh học, vật lý, hóa học nhằm biến đổi các hợp chất chứa nitơ thành các sản phẩm cuối cùng không ảnh hưởng tới cân bằng sinh thái.

Quá trình khử ôxyt nitơ sinh ra trong quá trình đốt cháy có thể thực hiện được bằng các biện pháp kỹ thuật tại nguồn sinh ra (xử lý sơ cấp) hay tách khí NO_x từ khí thải nhờ hấp thụ hoặc nhờ các quá trình hóa học (xử lý thứ cấp).

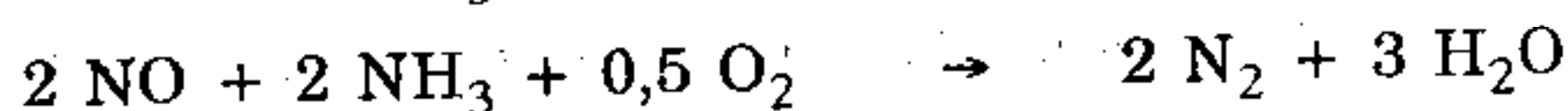
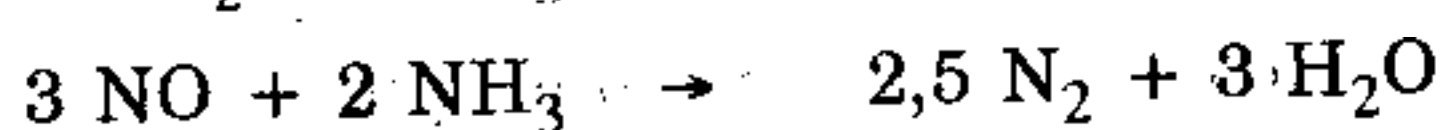
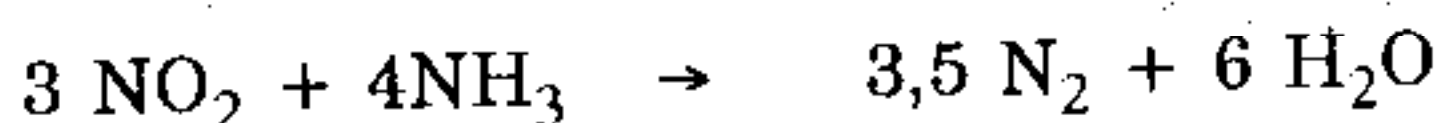
Các biện pháp xử lý sơ cấp có thể là hạ nhiệt độ của quá trình cháy, đốt trong lớp sôi, bổ sung thêm nước... qua đó mà ôxy nguyên tử hoạt tính tạo thành do sự phân ly ôxy phân tử sẽ bị hạn chế, giảm việc tạo thành NO_x .

Các biện pháp xử lý thứ cấp (như quá trình đốt nhiệt, hấp thụ khí, hấp phụ khí, quá trình khử có hoặc không có xúc tác), ngăn ngừa và giảm lượng NO_x trong khí thải sau xử lý. Phương pháp khử lựa chọn không xúc tác khử NO về N_2 nguyên tố do tác động của gốc NH_2 ngày càng phát triển và ứng dụng trong phạm vi nồng độ NO_x thấp. Trong phương pháp khử NO_x có xúc tác có thể có phương pháp khử xúc tác không lựa chọn (NSCR) và khử xúc tác có lựa chọn (SCR). Cơ sở của phương pháp khử xúc tác không lựa chọn là biến đổi các hợp chất cacbua hydro và ôxyt nitơ trên xúc tác tạo thành sản phẩm N_2 , CO_2 và H_2O :



Việc giảm thiểu nồng độ cacbua hydro, CO, NO_x trong khí thải của các động cơ ô tô rất có ý nghĩa về mặt môi trường. Xúc tác thích hợp cho các quá trình này gồm các kim loại hiếm (platin, paladium, rhodium) và ôxyt kim loại như Al₂O₃ trên chất mang là sứ hay kim loại và đặc biệt có diện tích bề mặt riêng lớn.

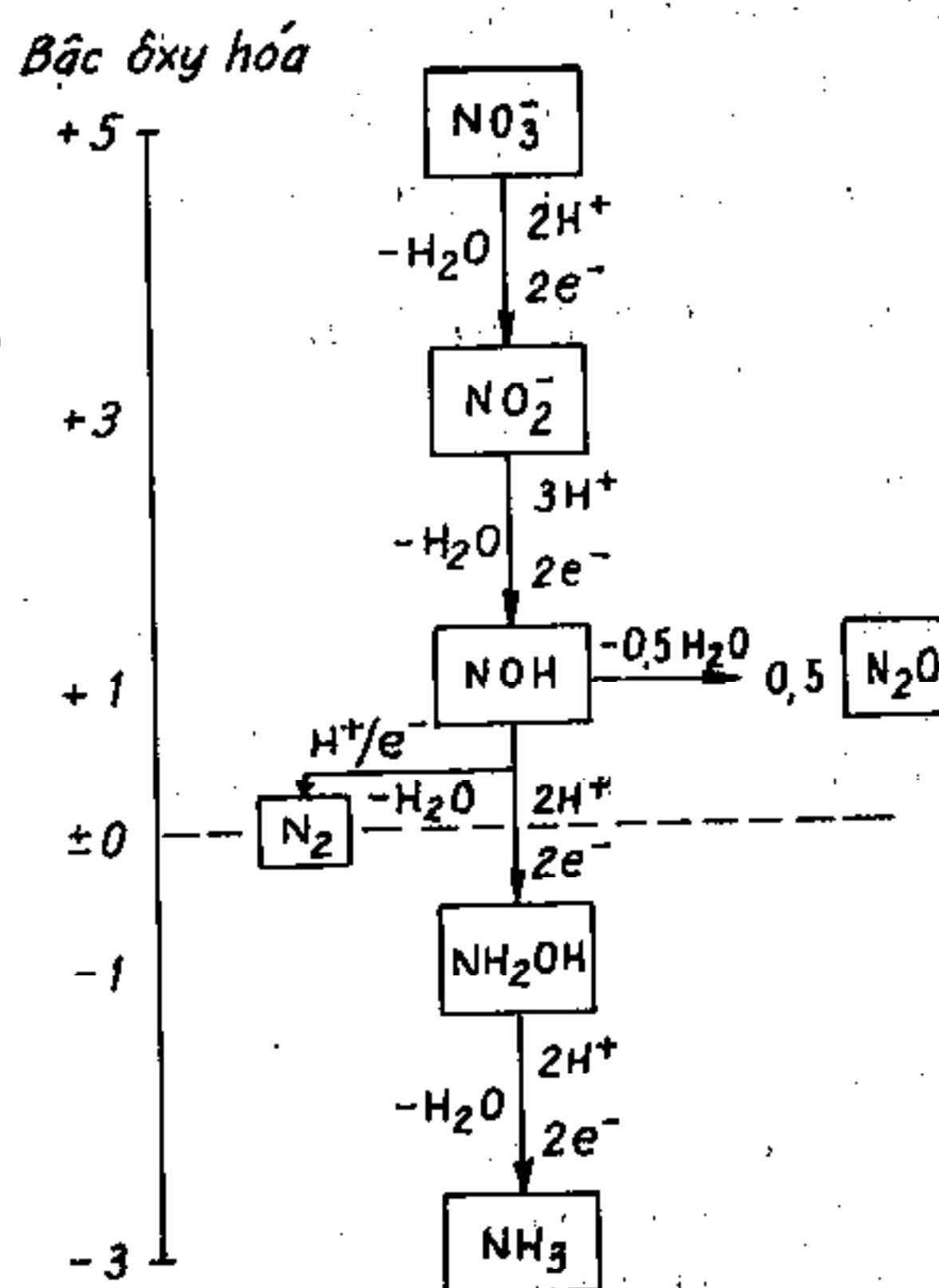
Trong phương pháp khử xúc tác có lựa chọn (SRC) thì amôniac là chất khử tốt hơn cả để giảm thiểu NO_x trong khí. Các phản ứng quan trọng có thể xảy ra như sau:



Các phản ứng ôxy hóa khử các dạng nêu trên sẽ tăng tốc độ nếu có xúc tác kim loại hiếm, các ôxyt kim loại nặng hoặc các xúc tác màng phân tử.

Có rất nhiều phương pháp tách ướt các hợp chất NO_x, phần lớn là sự kết hợp giữa hai phương pháp hấp thụ và ôxy hóa và thường được thiết kế kết hợp với các thiết bị hiện đại để có thể sản xuất ngay được sản phẩm có giá trị sử dụng.

Để xử lý nước ô nhiễm chứa các hợp chất nitơ có thể áp dụng phương pháp tách và làm giàu các thành phần nitơ (tuần hoàn nitơ) hoặc biến đổi thành nitơ trả lại cho khí quyển. Đối với việc tách các hợp chất nitơ hòa tan có thể áp dụng các phương pháp như phương pháp hóa lý (chưng cất, trích ly), để thu hồi các hợp chất nitơ dễ bay hơi từ nước thải trong sản xuất của công nghiệp phân bón, phương pháp màng và phương pháp trao đổi ion) cũng như phương pháp vi hóa sinh (nitrit hóa và khử nitrit hóa). Cơ chế và các



Hình V-8. Cơ chế và các bậc của

sinh hóa được mô tả ở hình V-8.

Phương pháp nitrit hóa và khử nitrit hóa sinh học có thể tiến hành trên những thiết bị đệm hoặc thiết bị bùn hoạt tính, thiết bị màng sinh học - lớp sôi... Vì quá trình phân hủy nitơ bằng vi sinh chậm chạp hơn so với việc oxy hóa hiếu khí các hợp chất cacbon hữu cơ nên người ta thường liên kết hai quá trình nitrit và khử nitrit trong một thiết bị, trong đó quá trình nitrit hóa (có hàm lượng nitrat cao) sẽ quay lại thiết bị phản ứng khử nitrit đặt trước đó và sử dụng để oxy hóa một phần các hợp chất hữu cơ cacbon sinh ra do nhu cầu oxy hóa sinh học.

V.3. VÒNG TUẦN HOÀN CỦA ÔXY

Ôxy là một trong những chất oxy hóa có hiệu quả trong môi trường. Hàm lượng ôxy trong khí quyển tương đối lớn so với các khí khác (21%). Ôxy tham gia trong những phản ứng hình thành và phát triển các tế bào động thực vật cùng các phản ứng với H_2O , CO_2 , đặc biệt là các phản ứng hiếu khí. Vòng tuần hoàn ôxy và vòng tuần hoàn cacbon thực chất có liên hệ mật thiết với nhau thông qua bước quá độ từ trạng thái oxy hóa mạnh tới trạng thái khử mạnh.

V.3.1. Nguồn ôxy trong môi trường

Ôxy tồn tại dưới dạng nguyên tố hoặc dưới dạng liên kết trong môi trường. Bảng V.5 dưới đây đưa ra các số liệu về trữ lượng ôxy phân bố trong các thành phần môi trường.

Bảng V.5. Trữ lượng ôxy phân bố trong các thành phần môi trường [2]

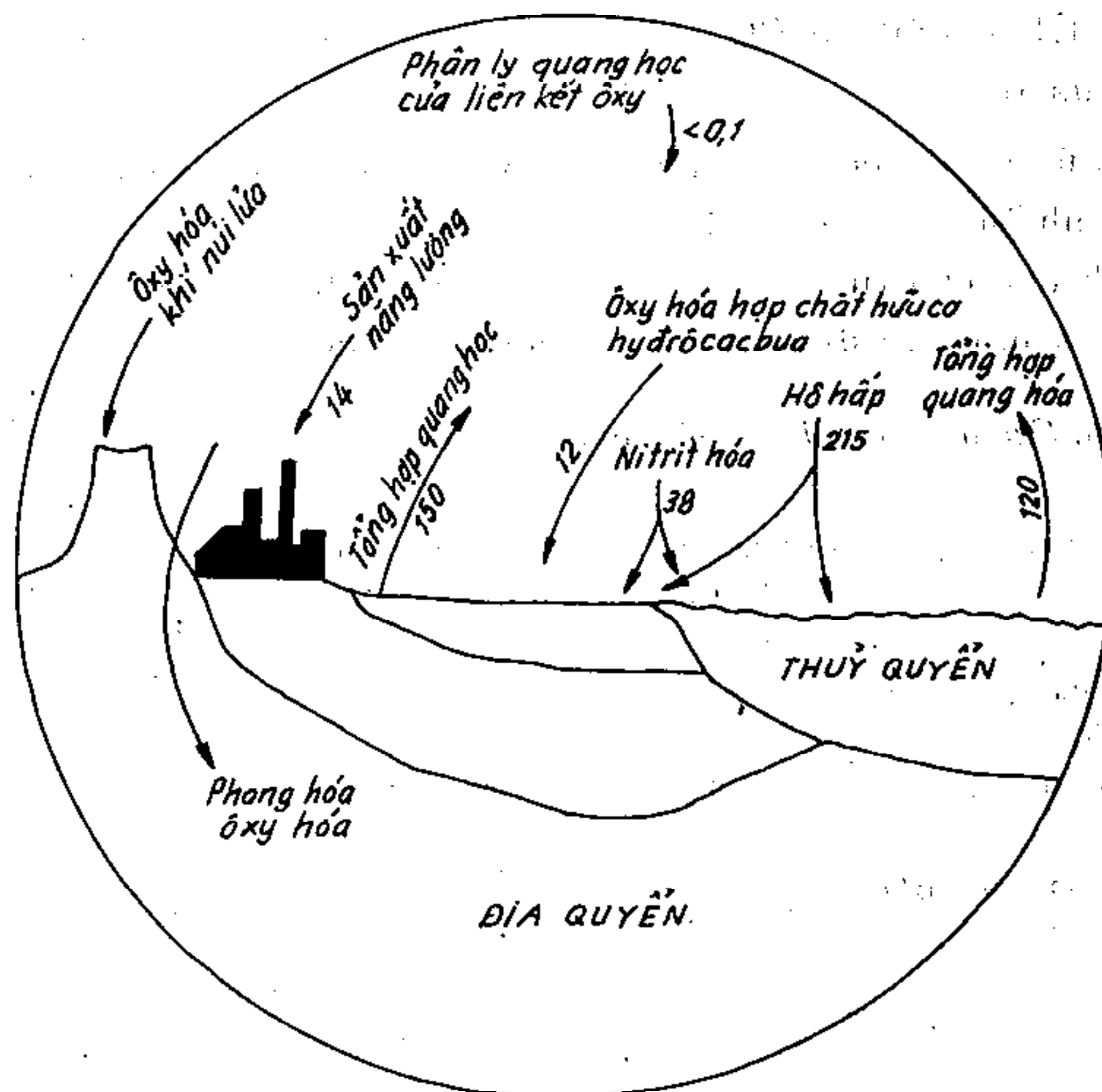
Nguồn	Trữ lượng O_2 ; Mt
Vỏ trái đất	$1,7 \cdot 10^{15}$
Thủy quyển (dưới dạng nước và hòa tan)	$1,2 \cdot 10^{12}$
Khí quyển	$1,2 \cdot 10^9$
Sinh quyển	$14,1 \cdot 10^6$
Sinh vật sống trong đất	$1,38 \cdot 10^6$
Sinh vật sống ở đại dương	$0,03 \cdot 10^6$
Sinh vật chết trong đất	$2,14 \cdot 10^6$
Sinh vật chết ở đại dương	$10,56 \cdot 10^6$

Cho tới nay, một giả thiết đã được nhiều người công nhận là phân tử oxy tồn tại trên Trái đất thực tế được tạo thành bằng con đường tổng hợp

quang học. Vì trong quá trình khử tổng hợp quang học của 1 mol CO_2 xuất hiện 1 mol O_2 , tổng lượng chất lắng đọng sinh học trên Trái đất là 8.10^9 Mt cacbon phù hợp với lượng 21.10^9 Mt oxy nghĩa là gấp 18 lần lượng oxy có trong khí quyển. Điều này có nghĩa là một lượng lớn oxy nguyên tố trong sự vận chuyển biến đổi của không gian, trong quá trình oxy hóa chậm chạp đã bị tiêu thụ để phong hóa oxy hóa các thành phần trong vỏ Trái đất. Oxy liên kết với các nguyên tố Fe, S, C trong đất ở dạng hợp chất vô cơ. Người ta ước đoán trên bề mặt Trái đất có khoảng $1,4.10^{10}$ Mt các hợp chất liên kết oxy với sắt, $1,8.10^{10}$ Mt các hợp chất liên kết oxy với lưu huỳnh và $1,0.10^{11}$ Mt các hợp chất liên kết oxy với cacbon. [2]

V.3.2. Vòng tuần hoàn của oxy

Hình V-9 mô tả vòng tuần hoàn của oxy trong các quá trình hóa học và sinh hóa trên Trái đất. Quá trình trao đổi thông qua vòng tuần hoàn nước giữa khí quyển và thủy quyển không trình bày ở hình này. Nồng độ oxy trong khí quyển được kiểm soát qua hai yếu tố sau:



Hình V-9. Vòng tuần hoàn của oxy trên Trái đất

- Sự tăng oxy, được quyết định bởi một lượng ít ỏi ($< 0,1\%$) các chất tổng hợp quang học không thông qua vòng tuần hoàn sinh học và bị bỏ qua do các điều kiện phi oxy hóa.

- Sự tiêu thụ oxy do phản ứng oxy hóa với các chất khử trong Trại đất.

Các nguồn sinh ra oxy và tiêu thụ oxy quan trọng nhất trong khí quyển được trình bày ở bảng V.6. Các số liệu trong bảng chứng minh rằng quá trình tổng hợp quang học và hô hấp là cơ chế chủ yếu của vòng tuần hoàn oxy, mặt khác còn chỉ ra rằng oxy là một chất oxy hóa có thể tham gia vào rất nhiều các hợp chất trong những điều kiện tự nhiên. Thời gian lưu trung bình của phân tử oxy trong khí quyển dựa trên phản ứng tổng hợp quang học là 4500 năm, trong khi đó thời gian lưu của phân tử nước trong thủy quyển là 500.000 năm.

Trong hàng loạt những phản ứng tiêu thụ oxy, thì quá trình sản xuất năng lượng đứng thứ ba sau quá trình hô hấp và quá trình oxy hóa sinh học của NH_3 . Quá trình oxy hóa này có thể không ảnh hưởng tới nguồn oxy trong khí quyển vì thực tế sự tăng nồng độ CO_2 ngay lập tức dẫn tới sự tăng sản phẩm oxy của quá trình tổng hợp quang học. Quá trình oxy hóa các cacbua hydro tiếp theo quá trình oxy hóa quang hóa và vi sinh. Đối với quá trình oxy hóa phong hóa, người ta cho rằng kết quả sẽ là sản phẩm của hợp chất sắt III, sunfat và CO_2 - cơ chế xảy ra thế nào cho tới nay vẫn hoàn toàn chưa rõ.

Các phản ứng hóa học sinh thái của oxy gắn liền với các vòng tuần hoàn vật chất của nhiều nguyên tố khác. Điều này tất nhiên làm khó khăn cho việc định tính hóa của từng vòng tuần hoàn riêng biệt nhưng mặt khác lại đặt ra một khả năng tự điều chỉnh của hệ sinh thái.

Bảng V.6. Các nguồn sinh và giảm oxy trong khí quyển [3].

Nguồn sinh	Khối lượng oxy; Mt/năm	Nguồn giảm	Khối lượng oxy; Mt/năm
Tổng hợp quang học	268.500	Hô hấp	215.000
Phân ly quang học của N_2O	11	Nitrat hóa sinh học	38.000
Phân ly quang học của H_2O	< 1	Sản xuất năng lượng	14.000
		Oxy hóa hợp chất hữu cơ	12.000
		Phong hóa hóa học	
		- Fe^{+2}	42
		- C	240
		- S^{-2}	122
		Oxy hóa hợp chất lưu huỳnh	176

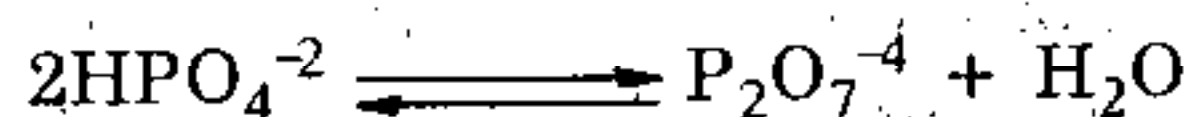
Ôxy hóa của khí núi lửa	45
Các phản ứng ở đại dương	770
Ôxy hóa nitơ	190

Tổng $\approx 0,27 \cdot 10^6$

Tổng $\approx 0,28 \cdot 10^6$

V.4. VÒNG TUẦN HOÀN CỦA PHÔPHO

Phôpho là một trong các nguyên tố rất cần thiết cho sự sống. Trong vỏ Trái đất pôpho là nguyên tố đứng ở vị trí thứ hai. Hóa học môi trường của pôpho khác với các chất phi kim loại khác ở chỗ các phản ứng khử đóng vai trò không ổn định. Liên kết pôpho tự nhiên (P_2O_5) chứa nguyên tử pôpho hóa trị +5, đây là dạng liên kết bền vững với ôxy ($E_D > 500 \text{ kJ/mol}$) song vì đặc tính điện tử và phân tử lượng lớn mà hợp chất pôpho tự nhiên có áp suất hơi rất nhỏ. Do đó trong khí quyển thành phần pôpho rất ít có ý nghĩa. Nền tảng của liên kết pôpho trong môi trường là axit pôphoric H_3PO_4 với hằng số phân ly $pK_1 = 2,15$; $pK_2 = 7,20$ và $pK_3 = 12,35$ ở 25°C . Nó tạo thành không ít hơn 200 loại khoáng tồn tại trong tự nhiên, trước hết là với các cation như Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3} , Pb^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+4} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Th^{+4} , UO_2^{+2} và những nguyên tố họ lantan, trong số đó chỉ có một số canxi pôphat là có ý nghĩa như là nguyên liệu của công nghiệp pôpho (Bảng V.7). Khoảng 95% nguồn pôpho trên thế giới tồn tại dưới dạng các fluoapatit. Phân hủy pôpho qua ôxy hóa kết hợp với nước tạo thành axit orthophosphoric (H_3PO_4) sau đó thành các muối orthophosphat. Pôphat này là dẫn xuất của các axit pôpho ở dạng chung $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ($n = 2$: diphôphoaxit, $n = 3$: triphôphoaxit) và chứa cầu liên kết $P-O-P$. Ví dụ:



Bảng V.7. Một số khoáng canxi pôphat

Tên	Công thức	Tỷ lệ Ca/pP
Canxidihydrôgenphôphat	$Ca(H_2PO_4) \cdot H_2O$	0,5
Brushit	$Ca HPO_4 \cdot 2H_2O$	1
Monetit	$Ca(HPO_4)$	1
Octacanxi pôphat	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	1,33
Whitlockit	$\beta\text{-}Ca_3(PO_4)_2$	1,5
Hydrôxylapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,67
Fluorapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	1,67

Axit pôpho có thể liên kết với các hợp chất hữu cơ hydrôxyl là những

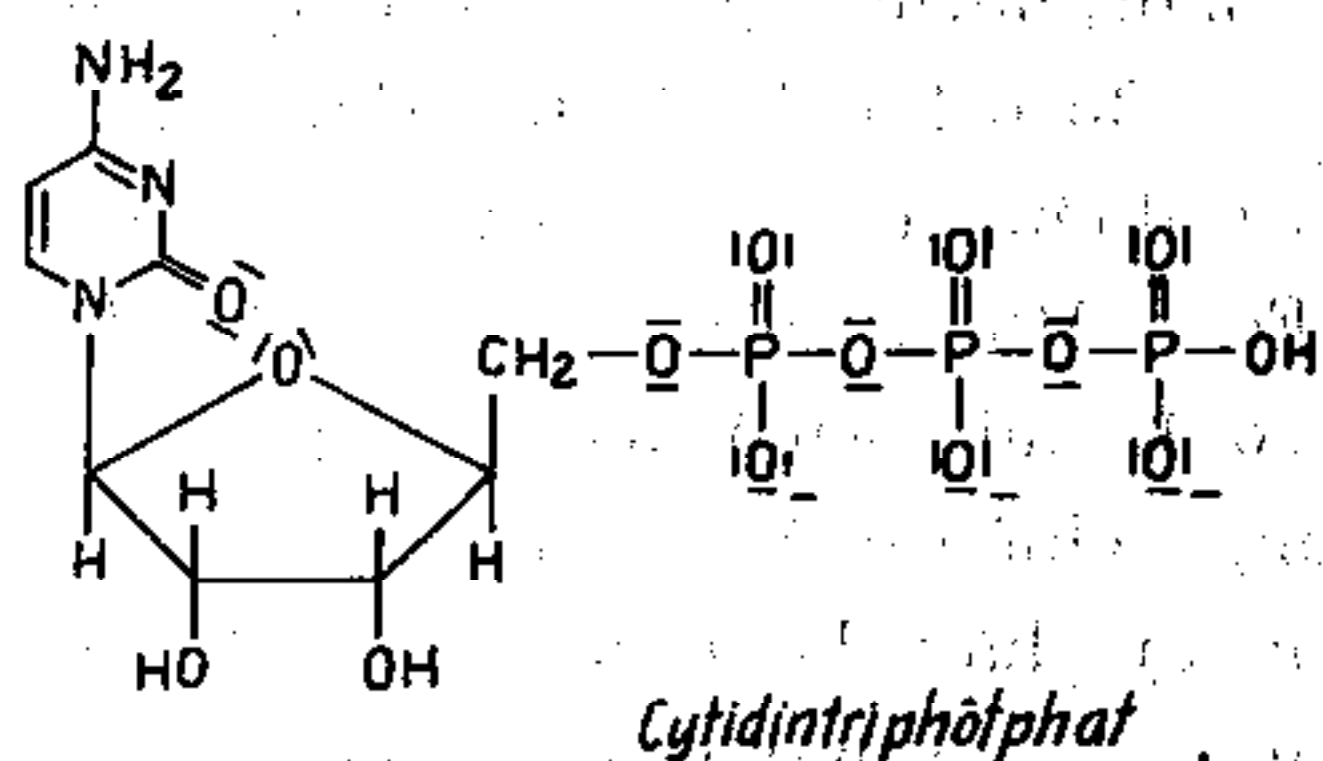
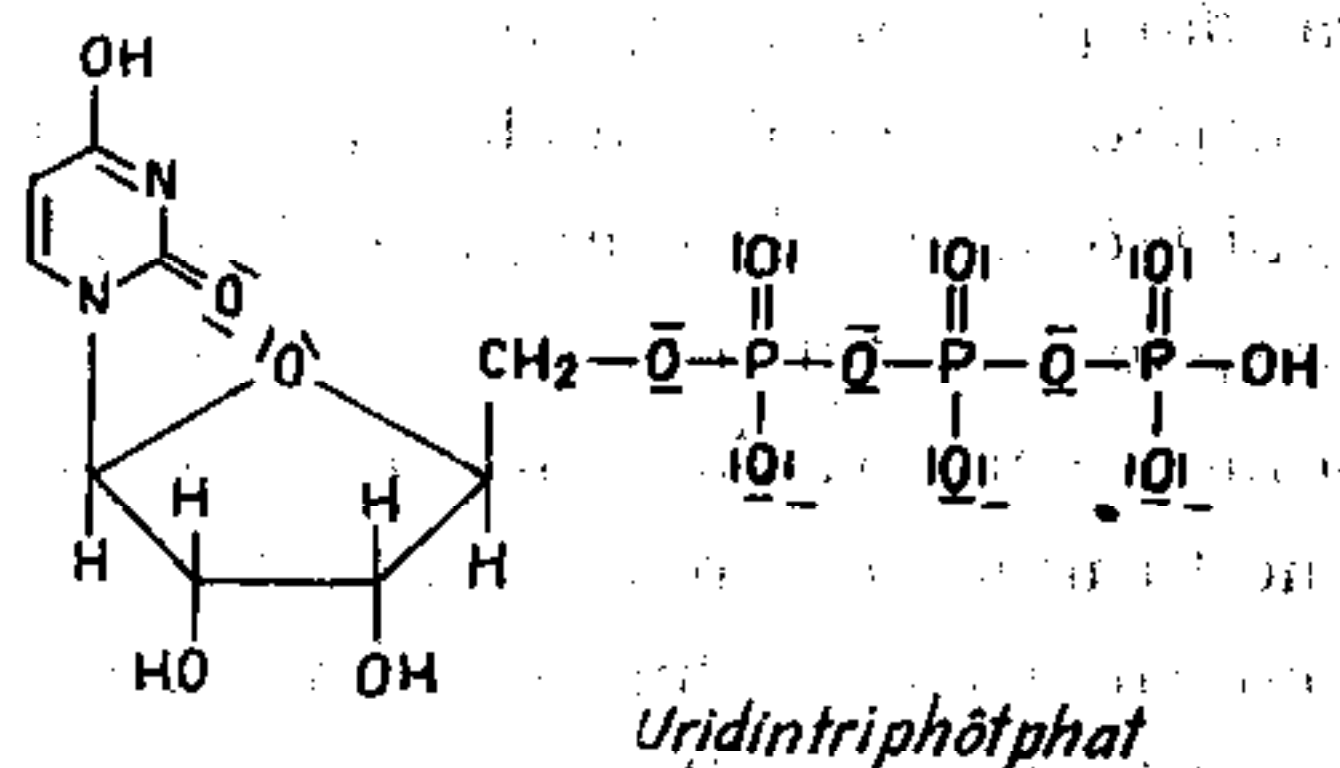
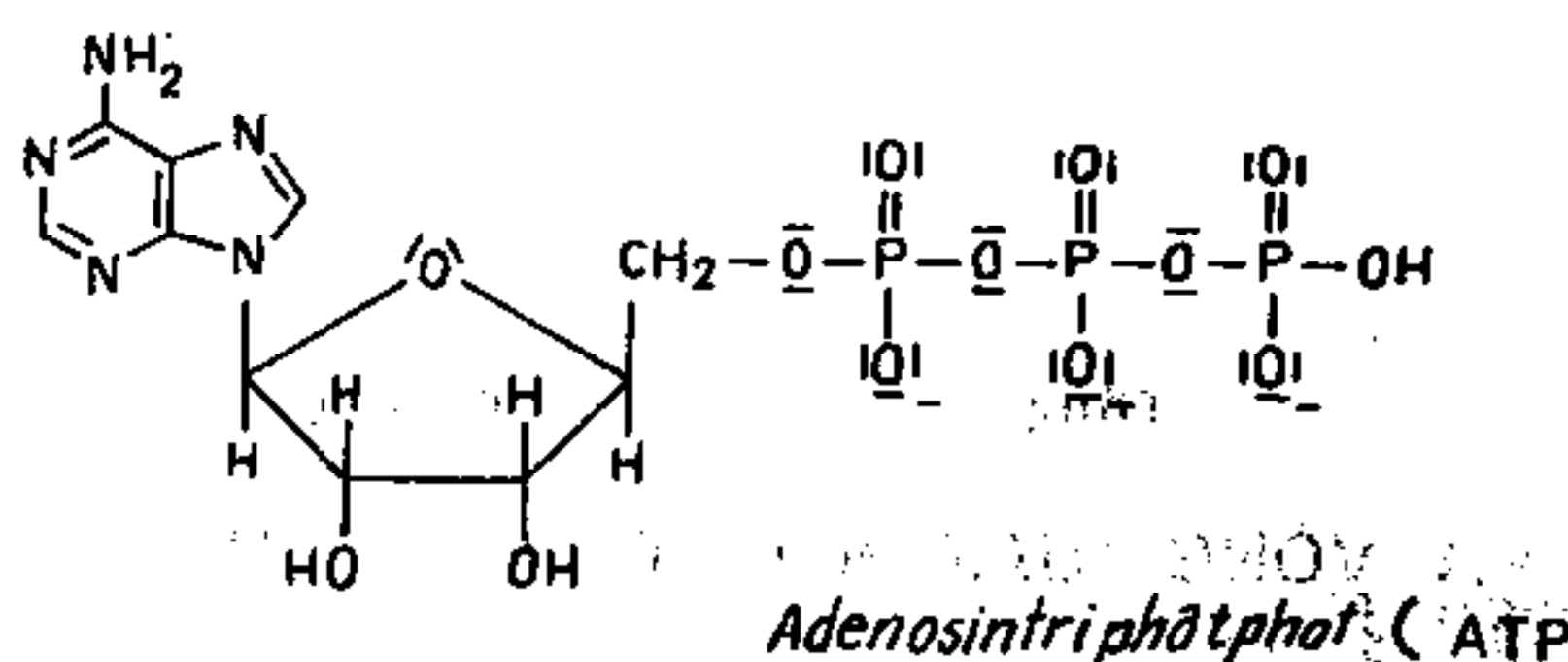
hợp chất có ý nghĩa nền tảng trong tất cả hệ thống sinh học. Ví dụ về một số hợp chất hữu cơ photpho như adenosin triphosphat, uridin triphosphat và cytidin triphosphat được trình bày trong hình dưới đây.

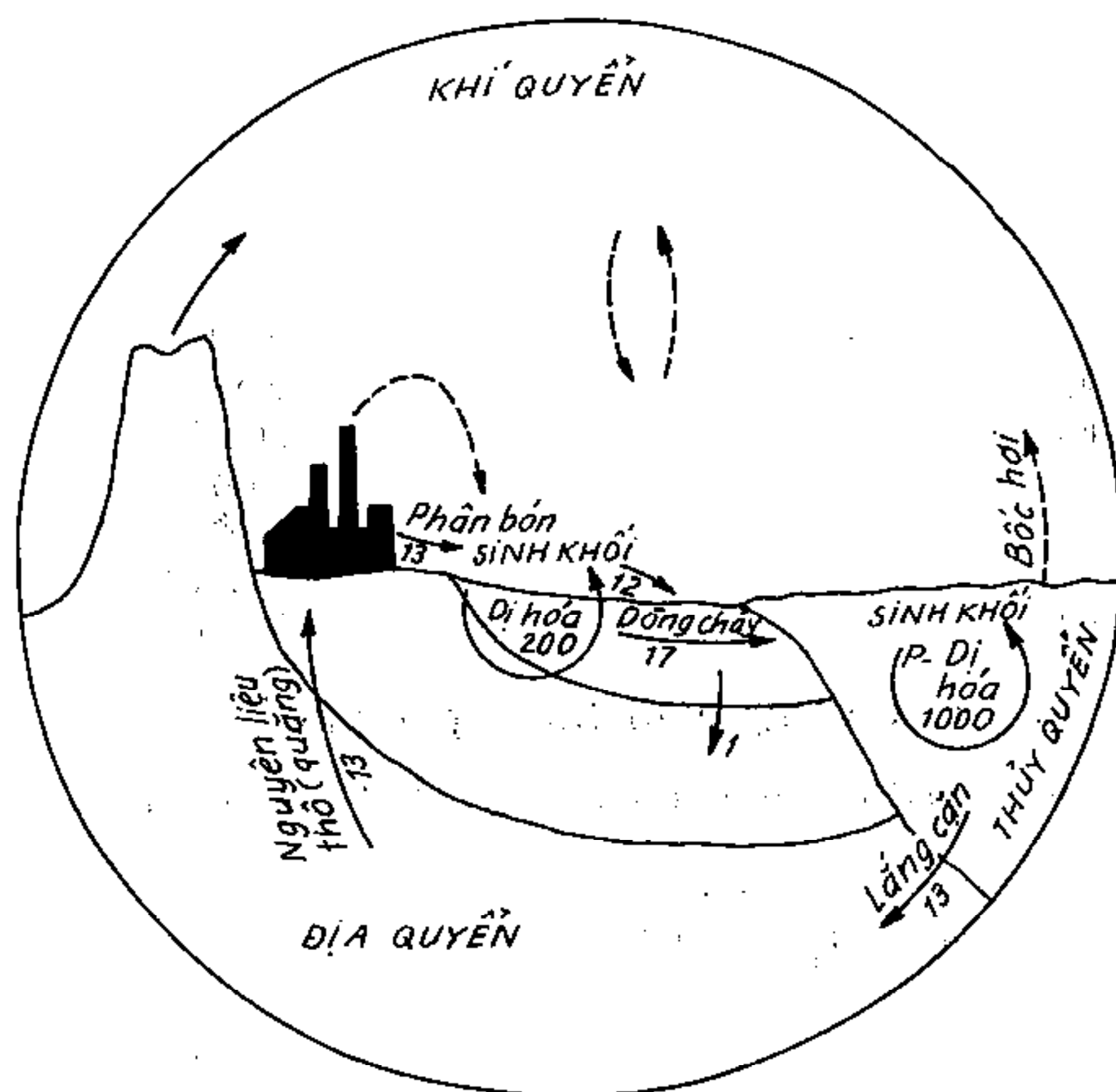
V.4.1. Nguồn photpho trong tự nhiên

Trữ lượng khoáng photphat trong tự nhiên theo dự đoán có khoảng 600.000 Mt. Quặng photphat được tìm thấy ở nhiều nơi trên bề mặt Trái đất, phần lớn ở dạng đá trầm tích và ít thấy ở dạng đá phun xuất (vulcanic). Bảng V.8 cung cấp các số liệu về các nguồn photpho có trong môi trường.

Hình V-10 mô tả một vòng tuần hoàn của photpho trong môi trường. Các sinh vật biển nhận một lượng đáng kể photpho từ các nguồn thực phẩm hoặc các cơ thể chết dưới dạng photphat hữu cơ khó hòa tan hoặc photphat vô cơ hòa tan. Chỉ một phần nhỏ photphat ở dưới đất (5%) là có thể được cây trồng hấp thụ vì chỉ có dihydrôgen photphat ($H_2PO_4^-$) có thể hòa tan tốt trong nước. Các photphat vô cơ khó hòa tan sẽ tồn tại trong đất và sau này có thể bị các axit như axit limonic, axit sunfuric hòa tan và đi vào thành phần của các nguyên sinh động vật. Các photpho hữu cơ tồn tại ở gốc rễ cây trồng, sẽ từ từ thủy phân và ở dạng các khoáng vi sinh do quá trình photphat hóa.

Lượng photphat trong hệ sinh thái nước và sinh vật trên cạn không đủ cung cấp dinh dưỡng cho các thực vật (lượng photphat này chỉ vào khoảng 0,5÷5% khối lượng, cho nên photpho thường được biểu thị như là chất dinh dưỡng hạn định. Sự thiếu hụt này được bổ sung bởi các hoạt động nhân tạo





Hình V-10. Vòng tuần hoàn của photpho trong môi trường

như việc sản xuất các phân bón photphat từ các quặng photphat (superphotphat, disuperphotphat, NPK...). Lượng photpho dư trong phân bón được thấm qua đất, qua sông ra biển và lắng lại ở đó. Trong nước mưa nồng độ photpho có từ $10 \div 100 \text{ mg/m}^3$ (do bụi, muối biển bốc hơi, các quá trình có nhiệt độ cao và quá trình chuyển hóa photpho trong khí quyển). [2]

Vòng tuần hoàn photpho bao gồm các quá trình trao đổi photpho giữa các photphat vô cơ và hữu cơ trong quá trình sống của sinh vật.

Theo một số tác giả thì vòng tuần hoàn sinh hóa của photpho có thể tách ra làm hai phần riêng: đất - cây trồng và nước-cặn lắng vì hai phần này trao đổi chất với nhau rất ít. Hình V-11 mô tả vòng tuần hoàn photpho trong nước với những biến đổi chủ yếu. Điều đáng chú ý là một phần photphat thông qua sử dụng sinh học và dân dụng đã được phân tán một cách chậm chạp và một số được giữ lại trên bề mặt Trái đất hoặc lắng dưới biển.

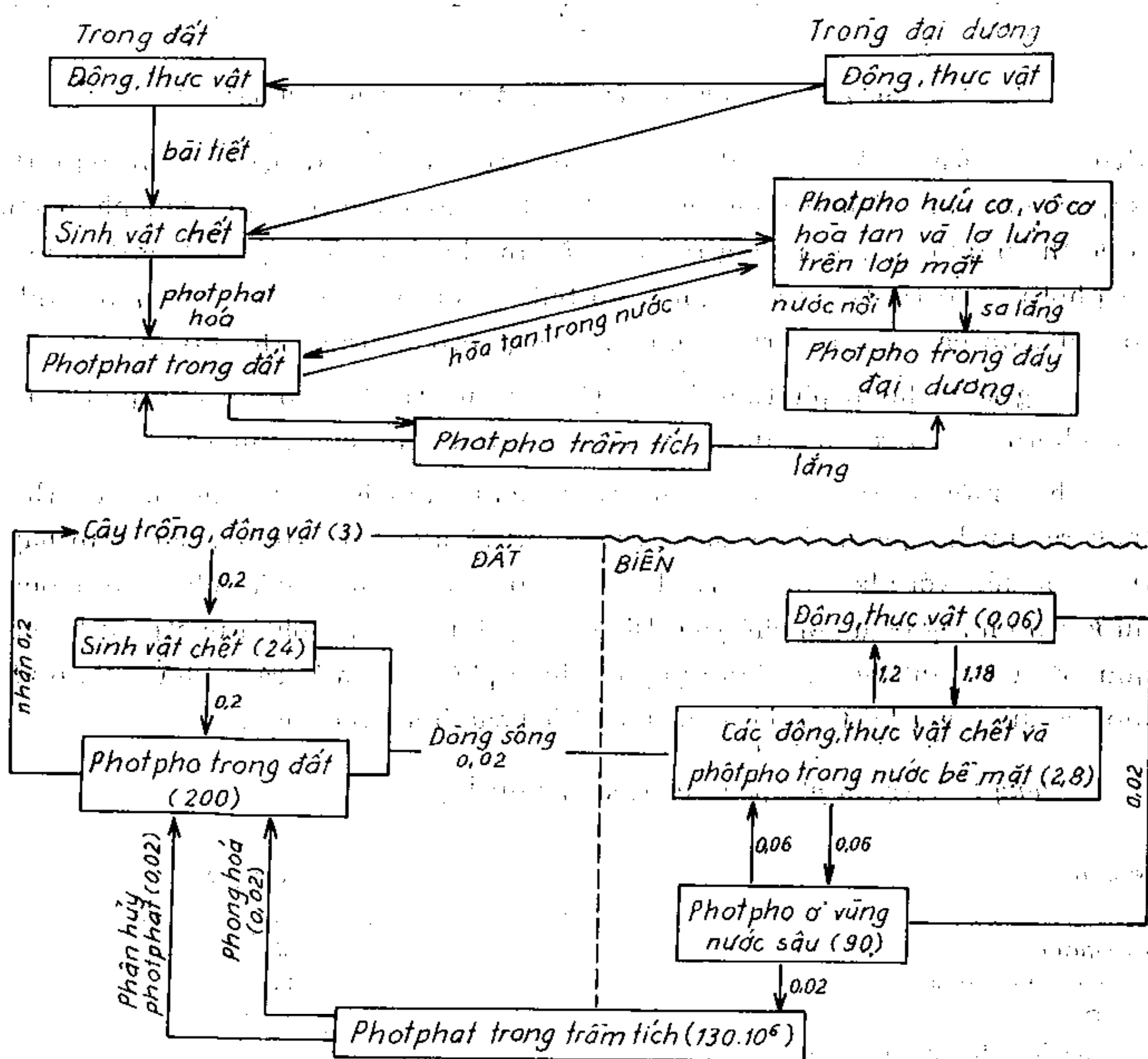
Bảng V.8. Nguồn photpho trong môi trường [2]

Nguồn	Khối lượng, Mt
Địa quyển	10^{12}
Quặng photphat	$60 \cdot 10^3$
Đất	$16 \cdot 10^3$
Cặn lắng trong nước ngọt	$10 \cdot 10^3$
Cặn lắng trong biển sâu	$1000 \cdot 10^3$
Đá	10^{12}

Thủy quyển	$0,12 \cdot 10^6$
Dại dương	$120 \cdot 10^3$
Nước ngọt	$90 \cdot 10^3$
Khí quyển	$0,1 \cdot 10^3$
Sinh quyển	$2 \cdot 10^3$
Đất	$< 2 \cdot 10^3$
Dại dương	$140 \cdot 10^3$

V.4.2. Hóa học của vòng tuần hoàn phốtpho

Cân bằng $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ phụ thuộc vào pH, ở giá trị $\text{pH} = 7$ tồn tại cân bằng sau:



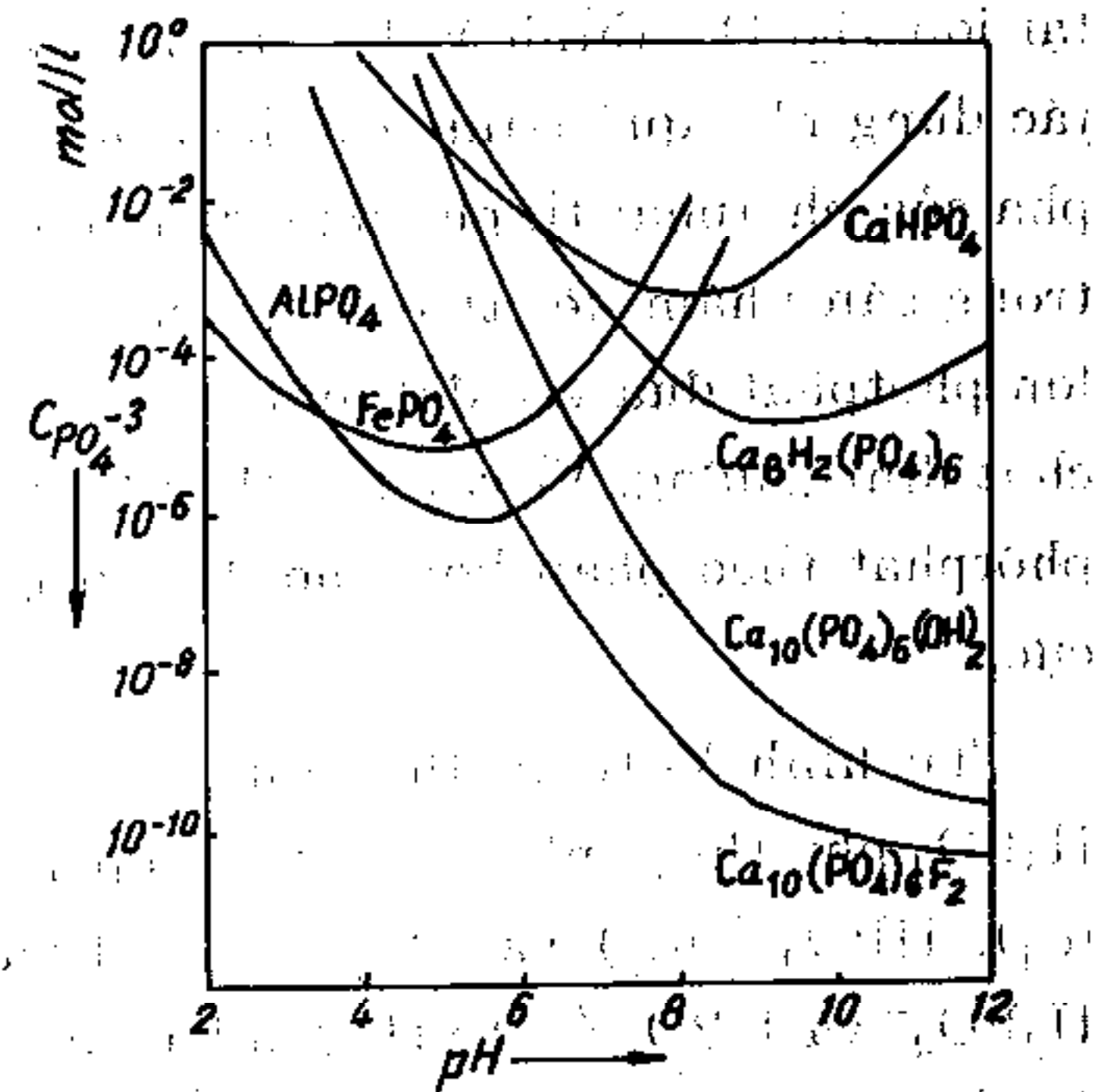
Hình V-11. Vòng tuần hoàn của phốtpho trong nước và trên cạn.

Trong địa quyển và thủy quyển, các ion kim loại như Ca^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} có khả năng liên kết dễ dàng với photpho. Hình V-12 mô tả hệ thống các photphat dựa vào sản phẩm hòa tan của canxi photphat, nhôm photphat (AlPO_4) ($\text{pK}_L = 21$) và sắt photphat (FePO_4) ($\text{pK}_L = 26$) trong sự phụ thuộc vào pH.

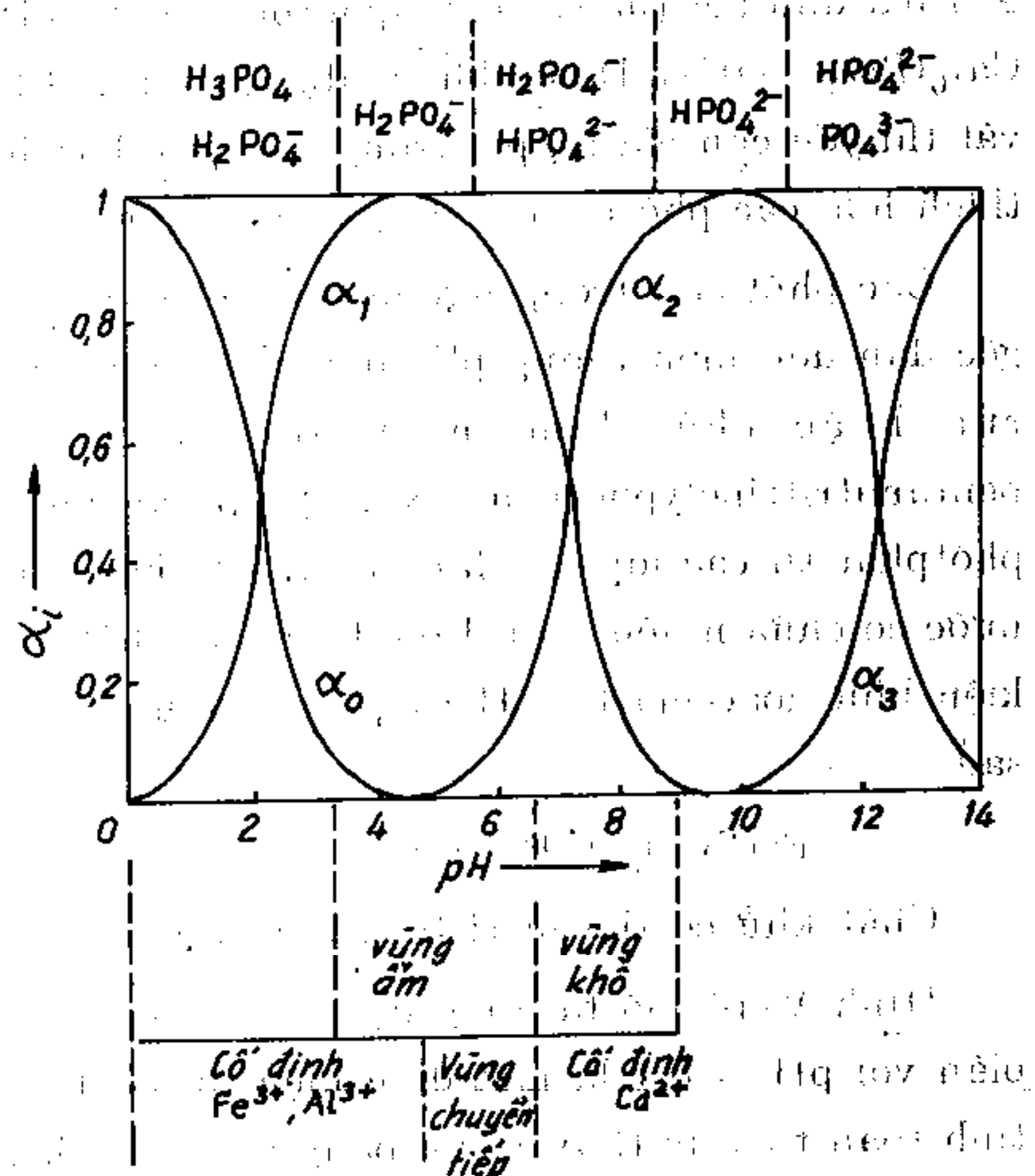
Trên hình V-12 ta thấy, khi pH tăng thì độ hòa tan của canxi photphat giảm, nhưng riêng nhôm photphat và sắt photphat có điểm cực tiểu ở môi trường axit. Khi sang môi trường kiềm chúng chuyển sang dạng hydroxyt tương ứng.

Sự phụ thuộc của độ hòa tan của các photphat kim loại vào pH rất có ý nghĩa đối với quá trình kết tủa photphat trong các hồ nước ngọt có hiện tượng phì dưỡng (eutrophication). Nồng độ photphat thực tế cao hơn nhiều so với nồng độ ở trạng thái cân bằng tương ứng. Điều này còn có thể là do ảnh hưởng của một số ion lạ có khả năng hòa tan tốt hoặc là do quá trình kết tinh hoặc liên kết xảy ra chậm chạp.

Liên kết của các ion kim loại với photphat tạo thành từ bước quá độ của các phản ứng kết tủa và phản ứng bề mặt. Quá



Hình V-12. Độ hòa tan của các photphat kim loại theo pH ở $T^\circ = 25^\circ\text{C}$.

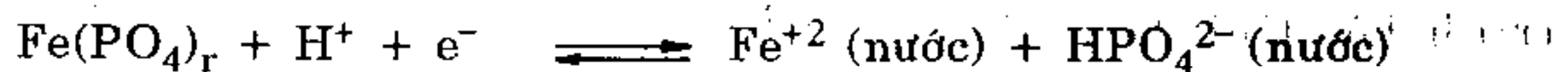


Hình V-13. Sự phụ thuộc vào pH của các photphat kim loại.

trình hấp thụ photphat bằng nhôm hydroxyt, sắt hydroxyt hoặc các oxyt ngậm nước tuân theo cơ chế liên hợp và đạt cực đại ở giá trị pH mà tại đó tồn tại ion H_2PO_4^- (hình V-13). Bước quá độ chuyển sang môi trường kiềm có tác dụng như quá trình khử hấp thụ. Đặc trưng tổng hợp quá trình chuyển pha của photphat từ pha lỏng sang pha rắn là tỷ lệ giữa kim loại và photpho trong sản phẩm kết tủa. Tỷ lệ này thường lớn hơn 1, kết quả là một phần lớn photphat đưa vào đất dưới dạng phân bón không chuyển hóa được thành chất dinh dưỡng. Vì vậy tùy theo tính chất của từng loại đất (pH) mà phân photphat theo phân bón vào đất có thể bị giữ lại, không có tác dụng tích cực.

Từ hình V-13 ta thấy dung dịch nước của các sản phẩm phân ly của H_3PO_4 phụ thuộc nhiều vào giá trị pH ở những hình thái H_3PO_4 (α_0), H_2PO_4^- (α_1), HPO_4^{2-} (α_2) và PO_4^{3-} (α_3). Trước hết các gốc thực vật sẽ hấp thụ H_2PO_4^- và HPO_4^{2-} . Ở pH ≤ 6 bắt đầu sự cố định của photphat với liên kết Fe^{+3} và Al^{+3} chủ yếu dẫn tới kết tủa các photphat kiềm của Fe^{+3} và Al^{+3} ($\text{M}(\text{PO}_4)_x(\text{OH})_{3(1-x)}$, với M là nhôm hoặc sắt). Quá trình hấp phụ trên bề mặt các oxyt ngậm nước hoặc keo là nhờ các sản phẩm thủy phân. Ở pH ≥ 7 bắt đầu kết tủa các canxiphotphat như CaHPO_4 hoặc các hydroxylapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Do đó khi sử dụng photphat làm chất dinh dưỡng cho thực vật thì yêu cầu giá trị pH trong một giới hạn hẹp, vì nếu ở điều kiện không thích hợp các photphat sẽ bị giữ lại trong đất.

Các photphat trong nguồn nước chảy hoặc nguồn tĩnh thường là nguồn gốc dẫn đến hiện tượng phì dưỡng. Những chất này có thể là các chất tẩy rửa hoặc chất làm mềm nước cứng đi vào thủy quyển, như pentanatri tripolyphosphat ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$). Ngoài ra còn có một số chất như sắt photphat từ các lớp cặn lắng có thể bị hòa tan trở lại khi trong các nguồn nước có chứa nhiều chất dinh dưỡng và chất ô nhiễm có thể tồn tại các điều kiện khử hoặc giá trị pH thấp, quá trình có thể xảy ra theo phương trình sau:

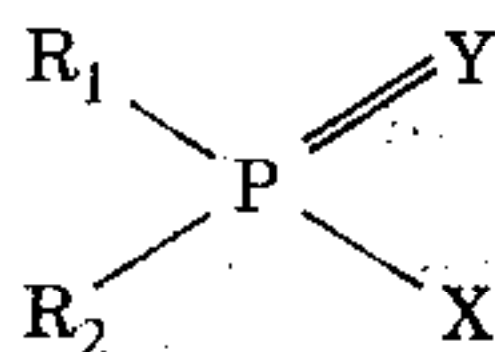


Chất khử có thể là H_2S hoặc các hợp chất hữu cơ trong nước.

Hình V-14 mô tả nồng độ của photpho trong nước biển. Ta thấy nước biển với pH = 8,1 là một điều kiện tốt để kết tủa PO_4^{3-} . Nồng độ photpho tính toán theo lý thuyết cân bằng pha vào khoảng $1,1 \mu\text{g/l}$. Nhưng thực tế thì nồng độ photpho trong nước biển lớn hơn nhiều, đó là do quá trình hòa tan trở lại của các keo photpho hoặc các hợp chất hữu cơ photpho. Nồng độ

phospho tan trong nước biển tăng dần theo chiều sâu của biển so với lớp bề mặt. Điều này có thể giải thích rằng các sản phẩm sinh học chứa phospho ở dưới lớp nước sâu của biển sẽ bị hạn chế do các tia mặt trời không tới được để tham gia quá trình tổng hợp.

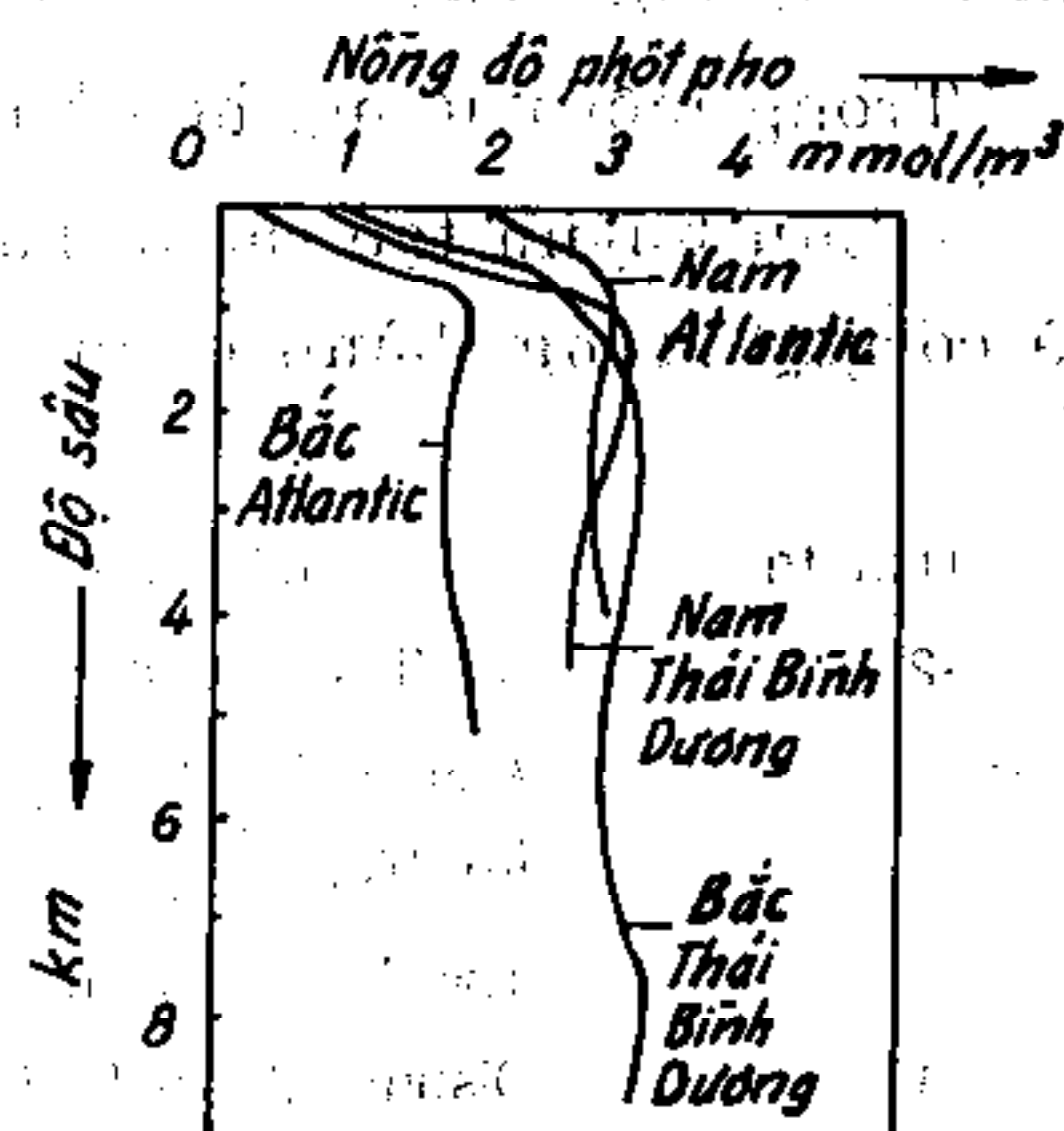
Các hợp chất phospho nhân tạo được sử dụng để làm thuốc bảo vệ thực vật thường có cấu trúc sau:



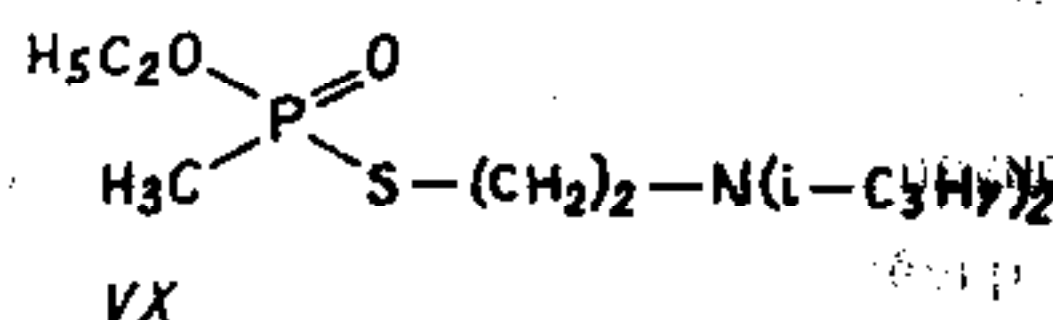
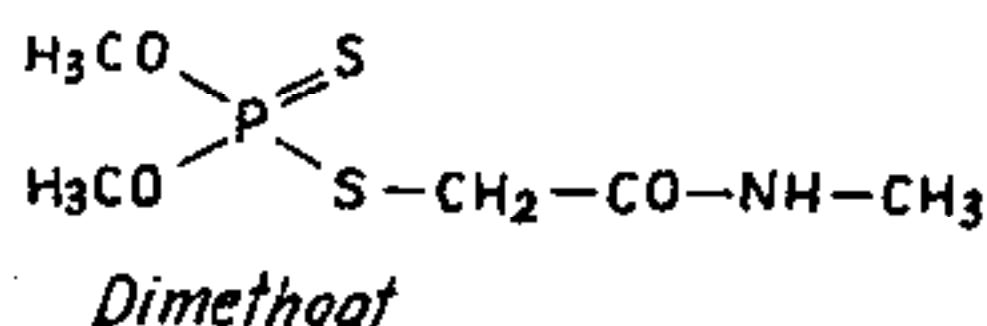
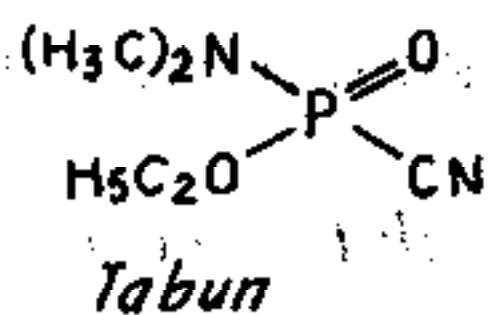
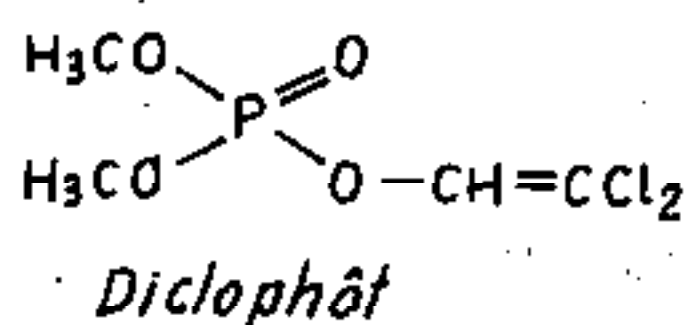
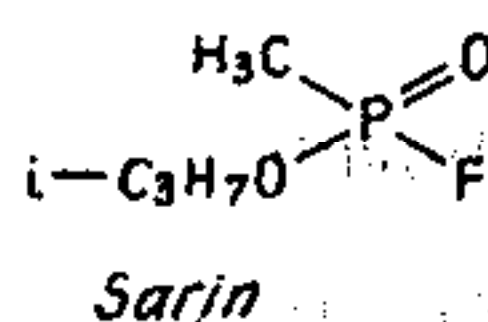
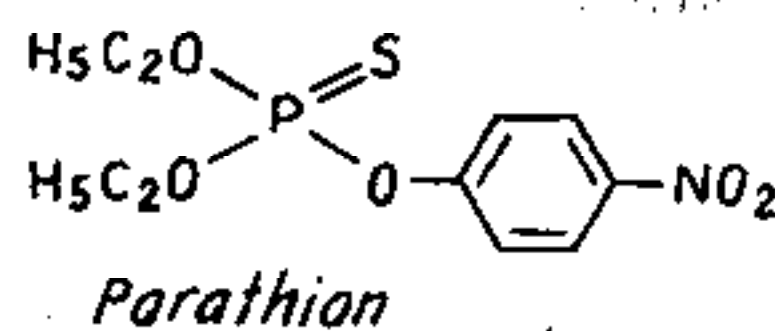
với: Y = O hoặc S; R₁, R₂ = alkyl, aryl, alkoxy, aroxy hoặc amid; X = nhóm axit.

Hàng năm thế giới sản xuất khoảng 0,1 triệu tấn thuốc trừ sâu dưới dạng hợp chất của phospho. Các hợp chất này thường bền, không bị thủy phân ở pH < 5 và t° = 20°C. Khi tăng nhiệt độ và pH > 6 nó sẽ bị thủy phân nhanh nhờ cơ chế vi sinh.

Dưới đây là một số thuốc trừ sâu bảo vệ thực vật có thành phần là các hợp chất của phospho.



Hình V-14. Nồng độ photpho trong nước biển [4]



V.5. VÒNG TUẦN HOÀN CỦA LƯU HUỖNH

Sau oxy, thì lưu huỳnh là nguyên tố quan trọng nhất đối với các hợp chất trên Trái đất. Lưu huỳnh là thành phần cần thiết trong hệ thống tuần hoàn của sự sống. Người ta tính trung bình, cứ 3000 nguyên tử trên Trái đất có 1 nguyên tử lưu huỳnh và cứ 800 nguyên tử có trong cơ thể người thì có một nguyên tử lưu huỳnh. [2]

Trong môi trường, hóa học của lưu huỳnh được đặc biệt quan tâm vì:

- Lưu huỳnh tạo thành hàng loạt các bậc oxy hóa từ hóa trị -2 tới +6 và có mặt trong thành phần của rất nhiều quá trình khử. Ví dụ:

Hóa trị	Liên kết
-2	Sunfit kim loại, H_2S , CH_3SH , $(CH_3)_2S$ Axit amin $HS-CH_2-CH(NH_2) - COOH$, Cystein Methionin $H_3CSCH_2) - CH_2-CH(NH_2) - COOH...$ Thiamin, Coenzim A, Ferredôxy...
-1	Disunfit (Pyrit FeS_2), Dimethindisunfit $(CH_3)_2S_2...$
0	Nguyên tố lưu huỳnh
+4	Sunfuro SO_2
+6	Sunfat ($CaSO_4$, $MgSO_4...$), axit sunfuric H_2SO_4

- Trong tự nhiên tồn tại nhiều hợp chất vô cơ, hữu cơ, sinh học quan trọng của lưu huỳnh.

- Những hoạt động của con người ngày càng tăng và ảnh hưởng tới vòng tuần hoàn hóa sinh của lưu huỳnh trên toàn cầu.

V.5.1. Nguồn lưu huỳnh trong môi trường

Trữ lượng lưu huỳnh trong môi trường vào khoảng 14.10^9 triệu tấn và phân bố trong các thành phần môi trường như ở bảng V.9. Nguồn lưu huỳnh không tồn tại ở dạng sunfat được trình bày ở bảng V.10.

Bảng V-9. Lưu huỳnh trong các thành phần môi trường

Nguồn	Trữ lượng lưu huỳnh; Mt	Thành phần chính
Địa quyển	12.10^9	Sunfat
Thủy quyển	$1,3.10^9$	$CaSO_4$, $MgSO_4$
Vỏ trái đất	10.10^6	Sunfat
Sinh quyển	6.10^3	Axit amin
Khí quyển	15.	SO_2 , H_2S , sunfat

Bảng V.10. Nguồn lưu huỳnh không tồn tại ở dạng sunfat

Nguồn	Lượng S; triệu tấn
Than	12000
Dầu mỏ	330
Khí đốt	670
Quặng sunfit	640
Lưu huỳnh nguyên tố	660
Các hợp chất lưu huỳnh hóa trị thấp	14300

V.5.2. Vòng tuần hoàn lưu huỳnh

Sự phát sinh của các hợp chất lưu huỳnh trong khí quyển là do những hoạt động nhân tạo, hóa sinh và hóa địa. Do hoạt động của núi lửa dưới những dao động mạnh về địa hình và nhiệt độ, hàng năm có khoảng từ 2÷3 triệu tấn lưu huỳnh dưới dạng SO₂ đi vào khí quyển. Do hoạt động nhân tạo mà hàng năm có khoảng 75 ÷ 80 triệu tấn SO₂ được phát xạ vào khí quyển (do nhu cầu của thế giới về công nghiệp lưu huỳnh), trong đó 90% SO₂ đi vào khí quyển là do quá trình sản xuất năng lượng khi đốt các nhiên liệu gốc cacbon. Hàng năm, quá trình luyện quặng sunfit thải vào khí quyển 6 triệu tấn lưu huỳnh và sản xuất H₂SO₄ thải 0,5 triệu tấn lưu huỳnh dưới dạng SO₂ vào khí quyển. [5]

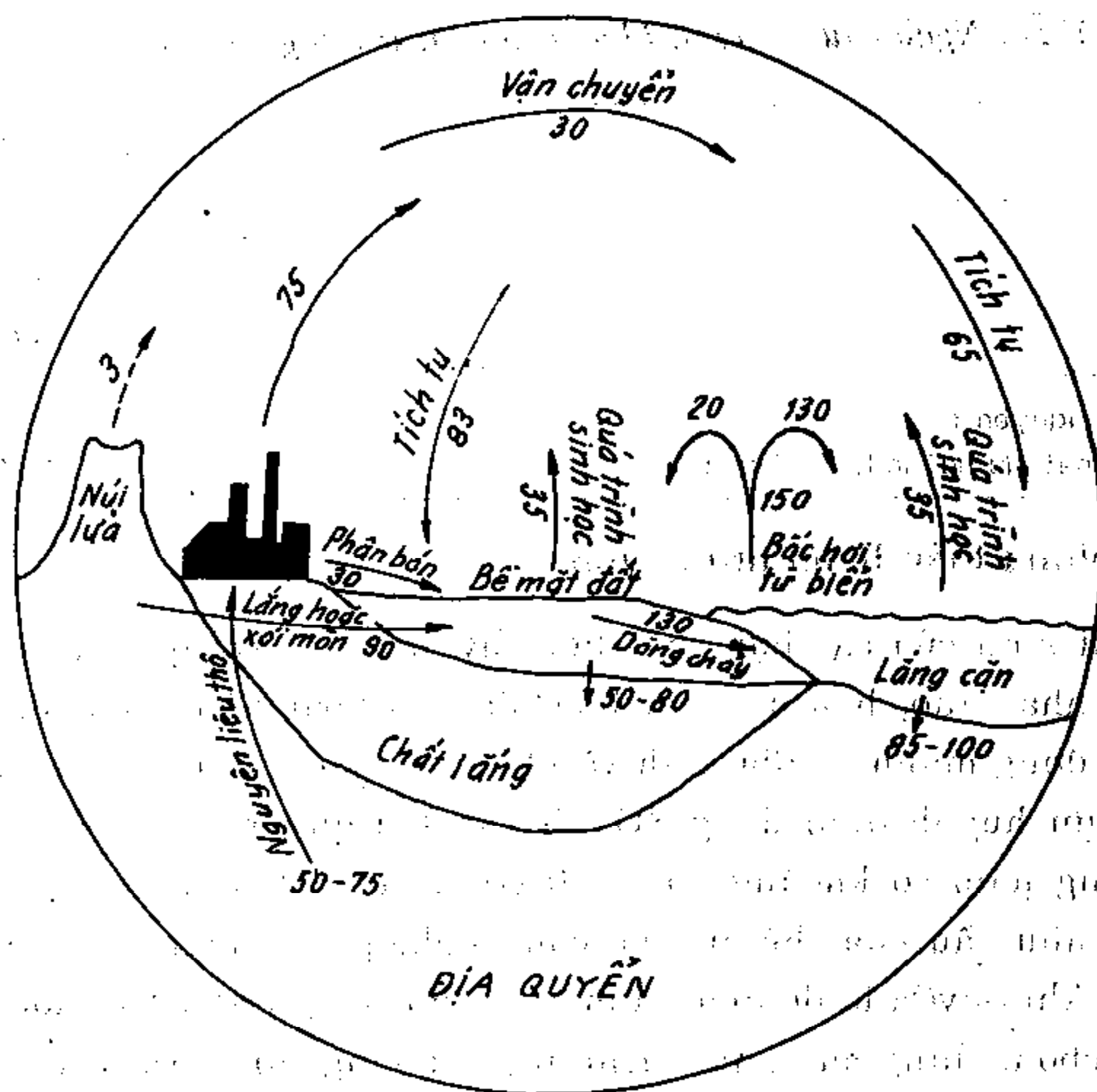
Với các khí có thành phần lưu huỳnh là kết quả do quá trình khuấy động và bay hơi nước bề mặt đại dương, sau khoảng trung bình một ngày thì những khí này lại ngưng tụ, khoảng 10% lượng lưu huỳnh bốc hơi được vận chuyển từ ngoài đại dương vào lục địa và được tích tụ tại các đồng sông sau đó lại chảy ra biển.

Hình V-15 mô tả vòng tuần hoàn của lưu huỳnh trong môi trường.

Do kết quả của quá trình phân hủy và biến đổi vi sinh đối với các chất sinh học mà các hợp chất lưu huỳnh dạng khí với hóa trị thấp H₂S, dimetylsunfit (CH₃)₂S, CS₂... đi vào khí quyển. Sản phẩm chính của các phản ứng sinh học lưu huỳnh trong biển, bờ biển, đầm lầy và bùn là dimetylsunfit (CH₃)₂S (40 Mt lưu huỳnh/năm) và khoảng 10 Mt lưu huỳnh dưới dạng H₂S phát sinh từ quá trình thối rữa sinh vật trong đất. Ngoài ra trong môi trường còn có các hợp chất lưu huỳnh dạng methylmercaptan và dimetylsunfit do quá trình ôxy hóa mercaptan mà tạo thành:



Một lượng đáng kể hợp chất lưu huỳnh được tạo thành do quá trình phong hóa, sỏi mòn hoặc do công nghiệp sản xuất phân bón, (≈ 15 Mt lưu huỳnh/năm). Cuối cùng là sự tích tụ các nguyên tố lưu huỳnh từ đá macma



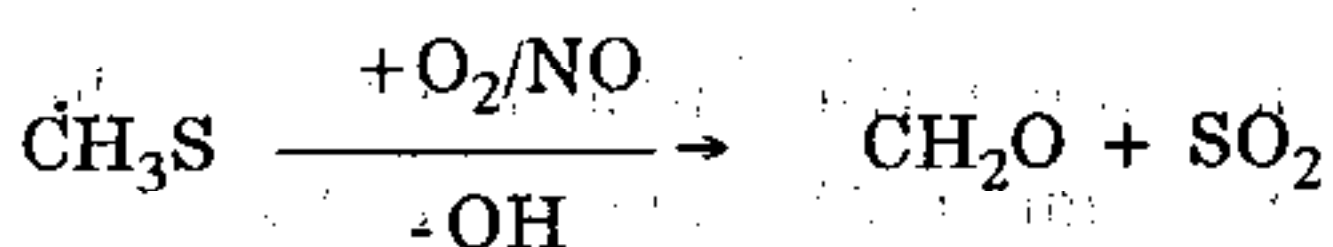
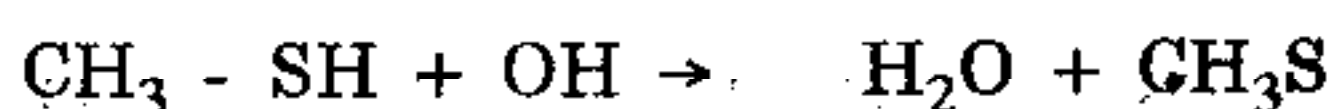
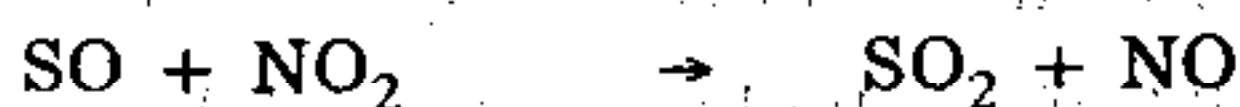
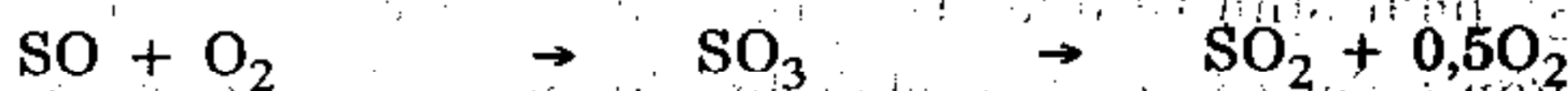
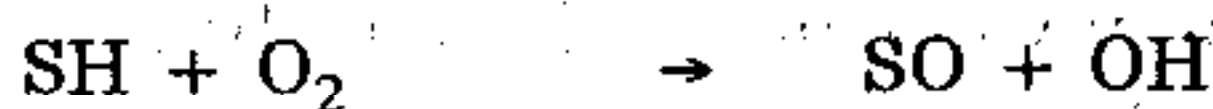
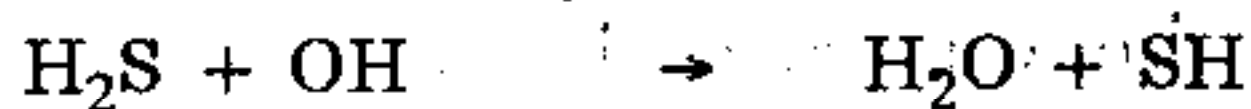
Hình V-15. Vòng tuần hoàn của lưu huỳnh

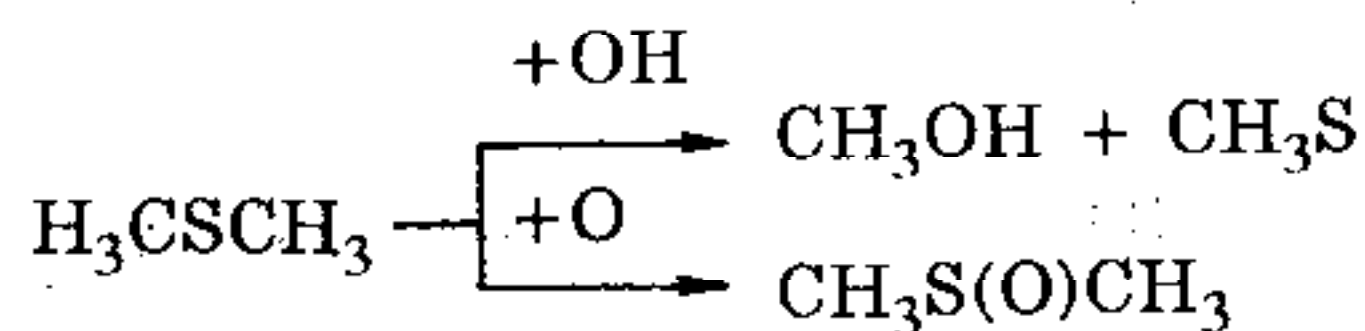
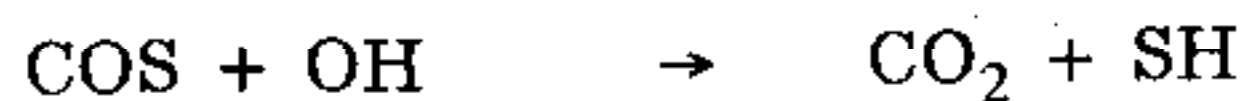
sang đá trầm tích vận chuyển qua các dòng sông mà đi vào thủy quyển.

V.5.3. Hóa học của vòng tuần hoàn lưu huỳnh

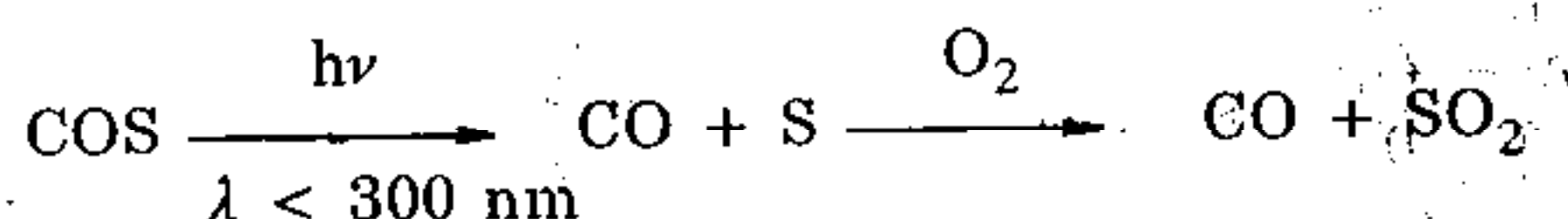
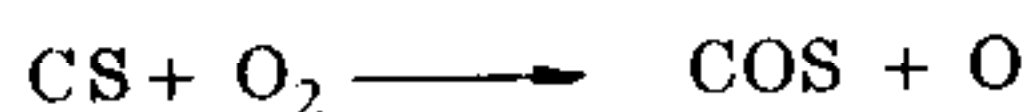
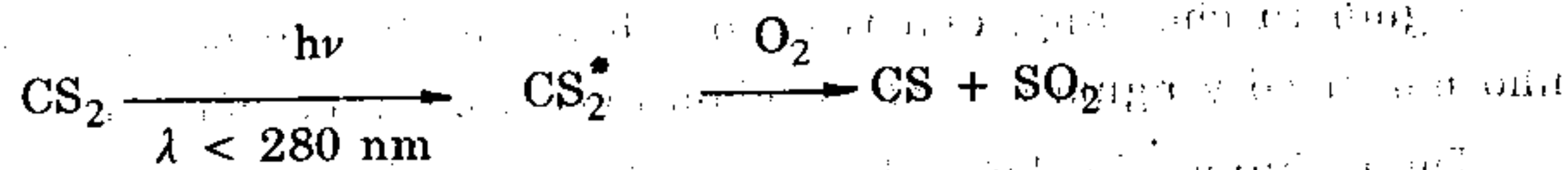
V.5.3.1. Phản ứng của các hợp chất lưu huỳnh trong khí quyển và thủy quyển

Các hợp chất của lưu huỳnh có hóa trị-2 sẽ tác dụng với một số chất trong khí quyển như gốc OH hay oxy nguyên tử qua một số phản ứng trung gian và cuối cùng tạo thành SO_2 . Liên kết C-S có thể được phân hủy thành aldehyt: [2]





Đối với sự phân hủy của CS_2 hoặc COS thì các phản ứng oxy hóa dưới tác dụng của các tia được tiến hành như sau:

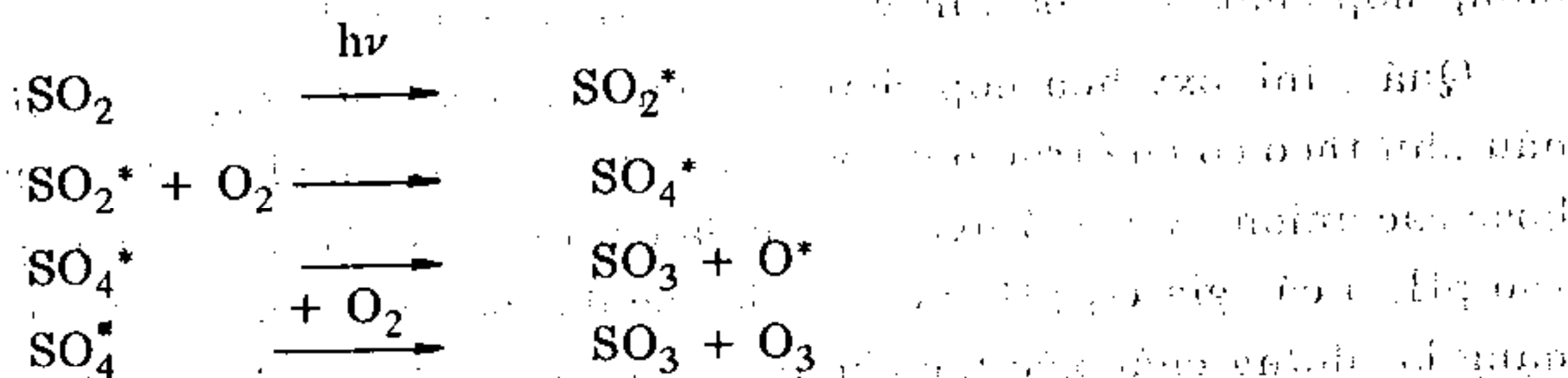


Từ kết quả các quá trình trên, có thể tính được thời gian lưu trung bình trong khí quyển của các hợp chất lưu huỳnh khác nhau: H_2S ($t = 2 \div 4$ ngày); CH_3SH ($t = 0,1 \div 0,3$ ngày); $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ($t = 0,8 \div 1,2$ ngày); CS_2 ($t = 10 \div 40$ ngày) và COS ($t \geq 100$ ngày). [2]

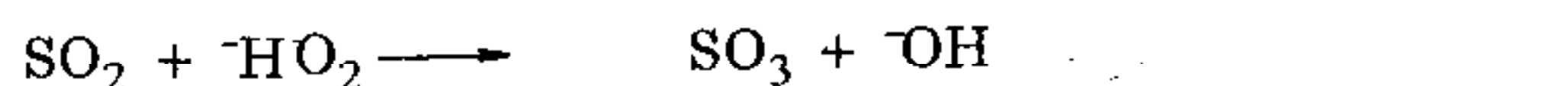
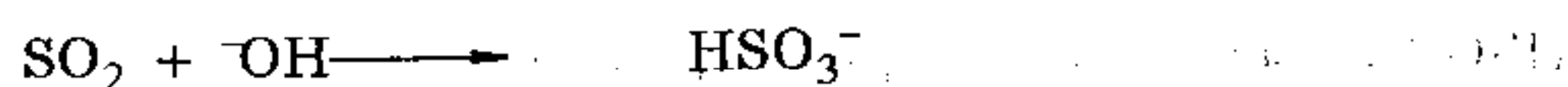
Thời gian lưu của CS_2 và COS tương đối lớn, như vậy hai loại khí này có thể lên tới tầng bình lưu và ở đó nó được phân hủy do oxy hóa và tạo thành lớp sunfat ở độ cao 18 km.

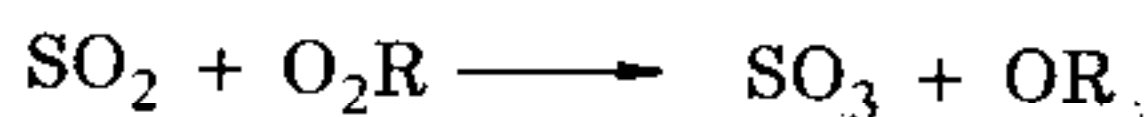
Thời gian lưu của SO_2 trong khí quyển được xác định bởi những phản ứng oxy hóa thành H_2SO_4 hoặc sunfat và bởi các quá trình tích tụ (khô hoặc ướt). Quá trình oxy hóa của S^{+4} trong khí quyển có thể theo những cơ chế sau:

- Oxy hóa các phân tử SO_2 với xúc tác quang hóa. [2]

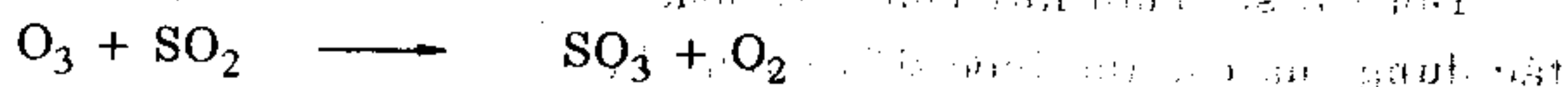
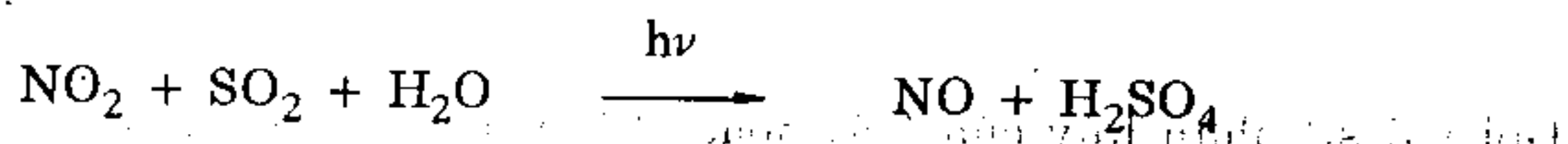
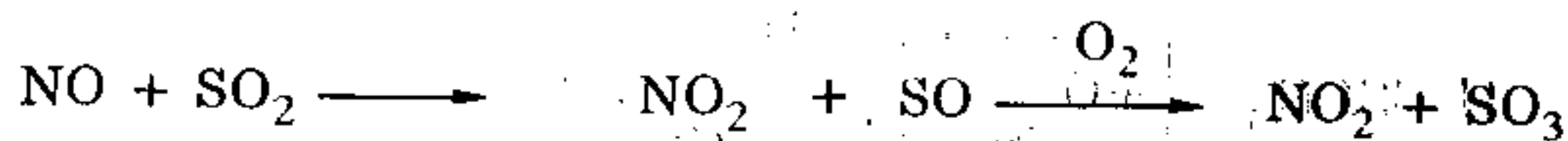


- Oxy hóa bởi các gốc hydroxyl, hydroperoxyt và alkyperoxyt:



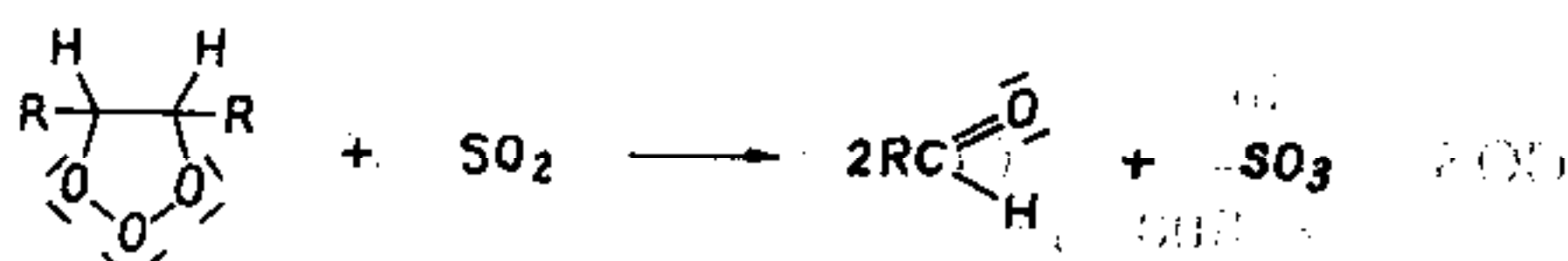


- Ôxy hóa bởi ôxyt nitơ hoặc ôzôn

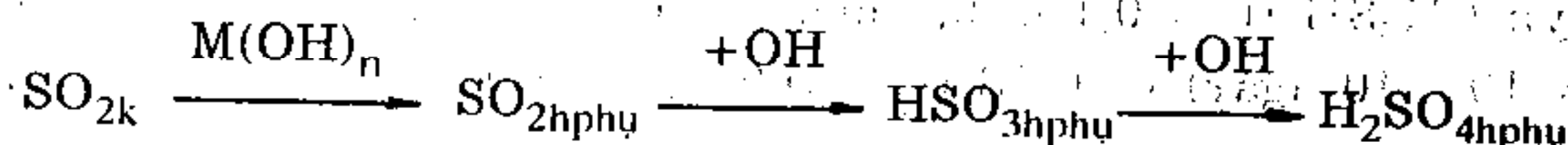


Người ta cho rằng, quá trình ôxy hóa bởi NO_2 có hằng số tốc độ rất nhỏ nên ít có ý nghĩa đối với sự giảm SO_2 trong tầng đối lưu.

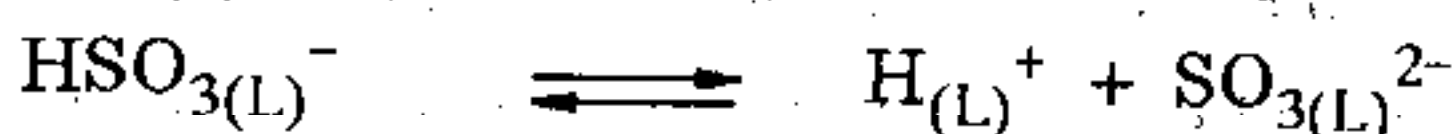
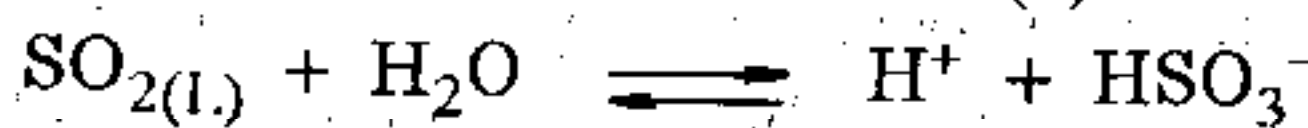
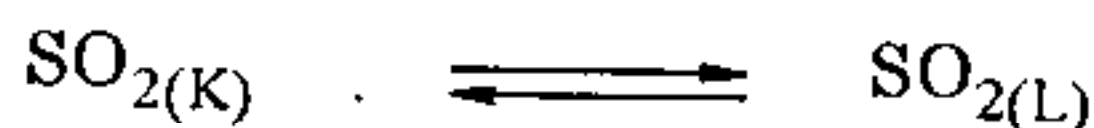
Dưới những điều kiện khổi quang hóa có thể có ôxy hóa SO_2 qua sản phẩm trung gian của ôlefin - ôzôn.



- Ôxy hóa bởi các hạt rắn (hạt cacbon, ôxyt kim loại, hydroxyt kim loại):

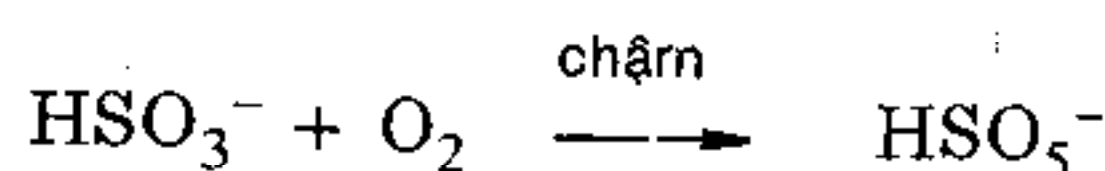
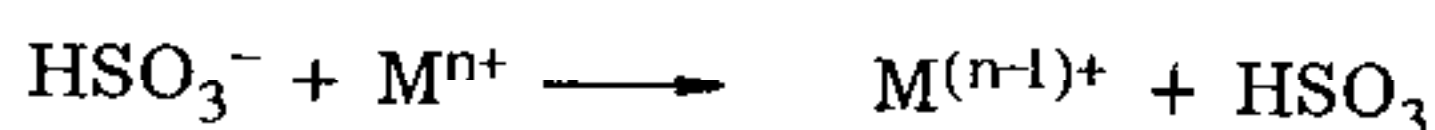


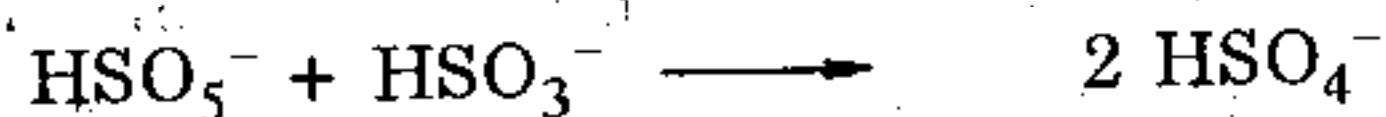
- Ôxy hóa trong pha lỏng trong những giọt nước. Quá trình này trước hết yêu cầu có cân bằng hấp thụ và phân ly:



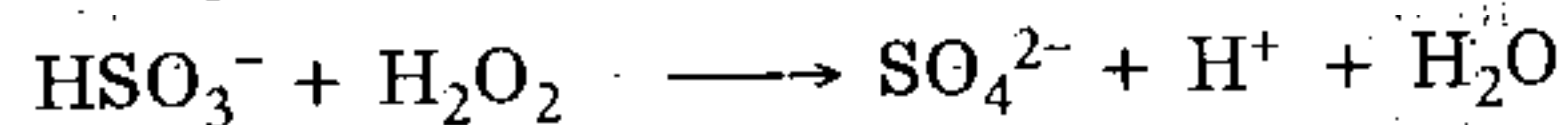
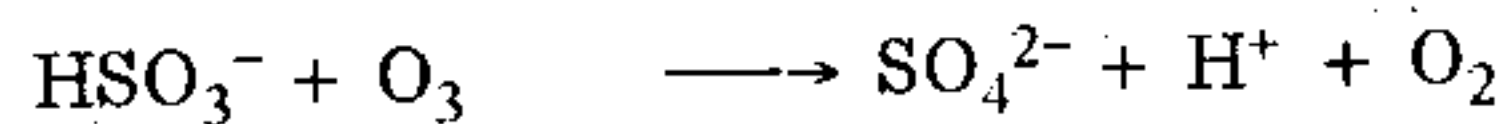
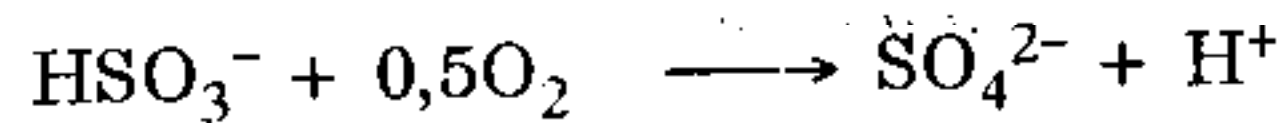
Hình V-16 mô tả sự phân bố của các thành phần SO_2 , HSO_3^- , SO_3^{2-} tính toán từ hệ số phân tán, cân bằng vật chất và điều kiện trung hòa của lượng hợp chất S^{6+} hòa tan với sự phụ thuộc vào pH.

Quá trình ôxy hóa hợp chất S^{+4} bởi ôxy phân tử trong pha lỏng xảy ra hầu như theo cơ chế trao đổi gốc, trong đó có sự tham gia của các gốc sunfat hoặc các anion. Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng, tốc độ ôxy hóa phụ thuộc vào pH, ở các giá trị $\text{pH} = 4 \div 7$ thì tốc độ cao nhất và các cation kim loại nặng là những chất xúc tác cho quá trình ôxy hóa. Người ta đưa ra cơ chế dây chuyền như sau:





Chất oxy hóa có thể là O_3 hoặc H_2O_2 . Phương trình tổng hợp của quá trình oxy hóa trong pha lỏng dưới ảnh hưởng của pH có thể được mô tả như dưới đây:



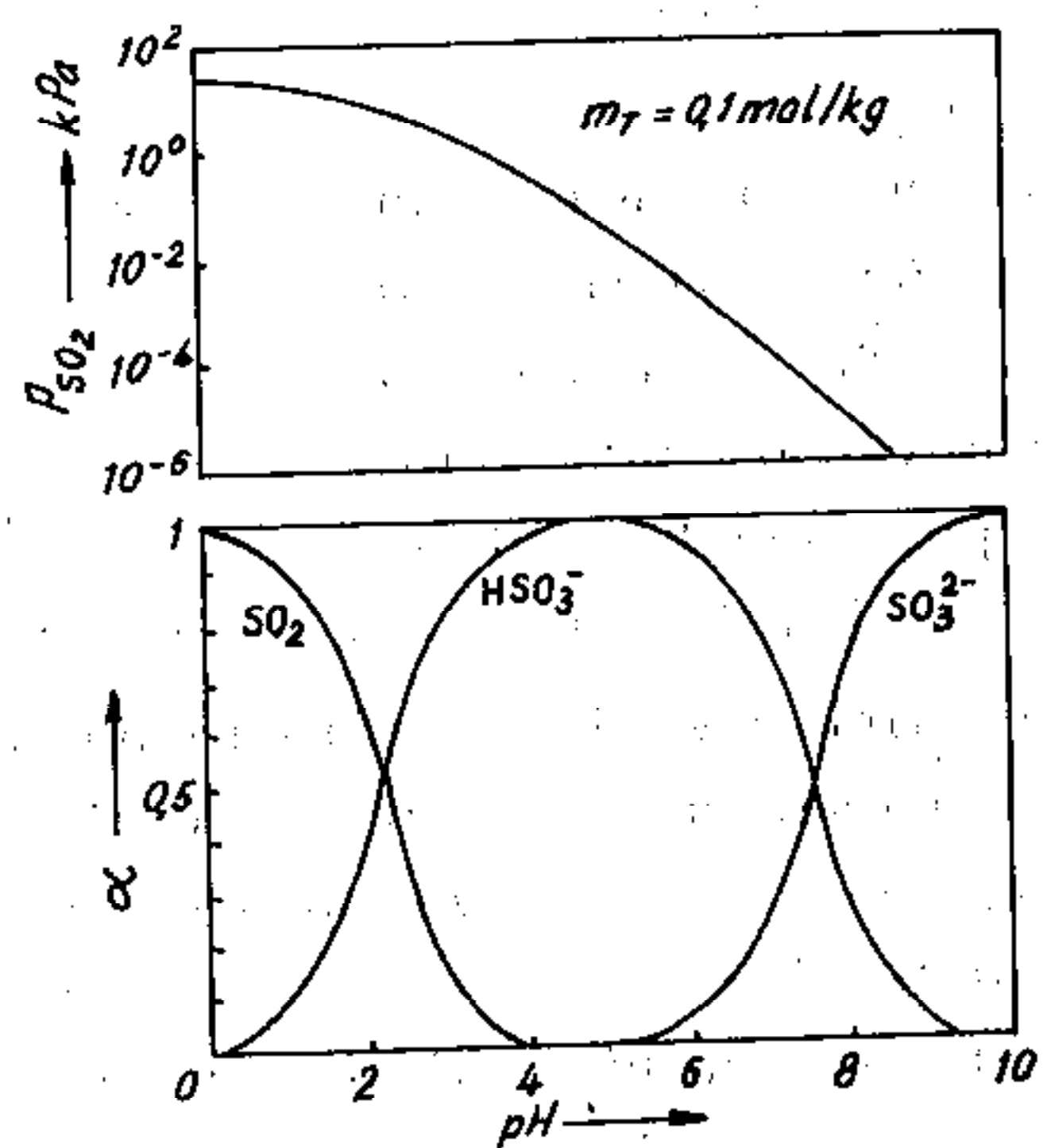
Quan hệ giữa tốc độ của các phản ứng riêng biệt như sau:

$$r(\text{O}_2) : r(\text{O}_2 + \text{xúc tác}) : r(\text{O}_3) : r(\text{H}_2\text{O}_2) \approx 10^0 : 10^1 : 10^2 : 10^3$$

Người ta thấy rằng đối với quá trình oxy hóa SO_2 trong khí quyển thành hợp chất S^{+6} thì chủ yếu là oxy hóa bởi các gốc OH và oxy hóa trong pha lỏng. SO_3 và H_2SO_4 sẽ được vận chuyển trong không khí ẩm dưới dạng khí hay mù axit.

Còn quá trình quay trở về bề mặt Trái đất mà không tham gia quá trình oxy hóa (đất, sinh quyển, thủy quyển) đạt được là do việc tích tụ khô (hấp phụ, hấp thụ trong pha lỏng và qua thực vật) và tích tụ ướt (hấp thụ trong những giọt nước mưa và mây). Đối với quá trình tích tụ sunfat thì tích tụ ướt là chiếm ưu thế. Người ta cho rằng lượng SO_2 (35 Mt/năm) phát tán vào khí quyển ở khu vực châu Âu luôn được quay trở lại Trái đất trong nước mưa ($6.10 \text{ km}^3/\text{năm}$), giá trị pH của cơn mưa axit từ hệ cân bằng $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{SO}_2$ (hay $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{SO}_4$) dưới những điều kiện khí quyển tính từ những nguồn trên là 3,9, giá trị đo được là 3,5 ÷ 3,1. [2]

SO_2 ngày nay được xử lý để không thải vào khí quyển bởi các quá trình

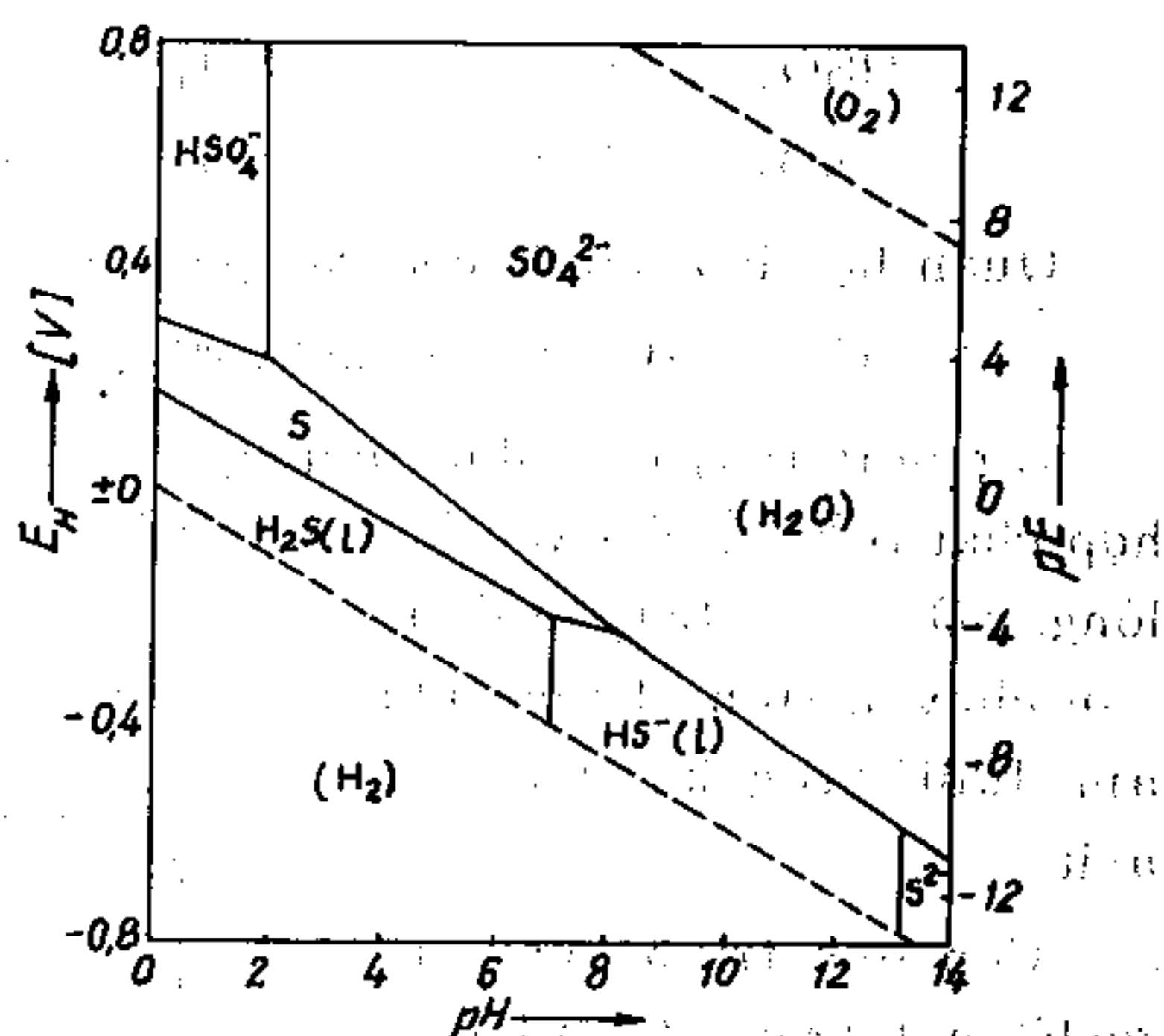


Hình V-16. Đồ thị phân bố hệ $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ và sự phụ thuộc pH của áp suất hơi SO_2 (25°C , $m_t = 0,5 \text{ mol/kg}$)

như oxy hóa trong pha lỏng (19%), oxy hóa do gốc OH (26%), tích tụ ướt (10%), tích tụ khô (45%). Thời gian lưu trung bình của SO_2 trong khí quyển thay đổi mạnh theo độ ẩm của tầng đối lưu và thường từ 0,5 đến 1 ngày. Ngoài ra có một lượng lớn các hợp chất lưu huỳnh dạng khí được vận chuyển ra đại dương và hấp thụ tại đó.

V.5.3.2. Lưu huỳnh trong thủy quyển và địa quyển

Hình V-17 mô tả mối quan hệ giữa thế điện động và pH của hệ S- H_2O . Qua nghiên cứu phạm vi bền vững của các hợp chất chứa lưu huỳnh đã cho thấy rằng, ở nhiệt độ bình thường có tiếp xúc với không khí và nước, các hợp chất của lưu huỳnh hóa trị 4 (S^{+4}) không bền - vì ở pH cao thì thuận lợi cho quá trình oxy hóa thành sunfat, còn ở pH thấp thì thuận lợi cho quá trình khử về lưu huỳnh ở dạng sunfit. Nhiều quá trình khử với sự có mặt của liên kết lưu huỳnh bị hạn chế bởi động học.



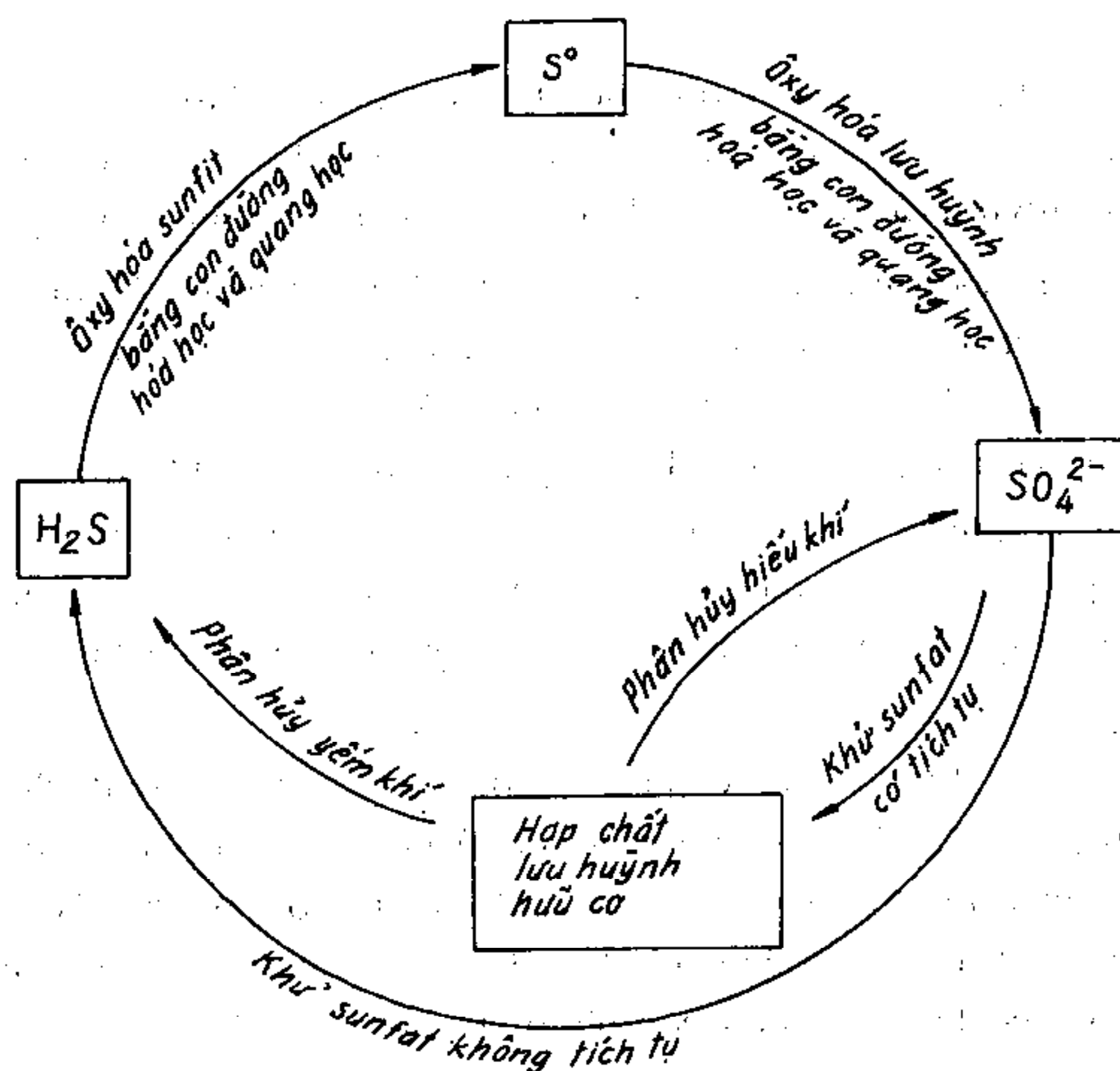
Hình V-17. Đồ thị quan hệ giữa thế điện động, pH và pE của hệ S- H_2O [2] (nồng độ S tổng $m=0,1\text{mol kg}^{-1}$, 25°C)

Quá trình oxy hóa của pyrit thành sunfat và hydroxyt Fe^{3+} trong quá trình phát triển của Trái đất là những phản ứng cần oxy. Dưới những điều kiện oxy hóa của sinh quyển hiện nay phản ứng khử của sunfat thành các hợp chất lưu huỳnh hóa trị thấp xảy ra bằng con đường sinh học. Trong quá trình này xuất hiện CO_2 do quá trình oxy hóa vi sinh, CO_2 này sẽ tham gia quá trình tổng hợp quang học của thực vật, sinh thành oxy đi vào khí quyển.

V.5.4. Vòng tuần hoàn sinh học của lưu huỳnh

Những quá trình cơ bản của vòng tuần hoàn sinh học của lưu huỳnh được mô tả ở hình V-18.

Hàng loạt các vi khuẩn hiếm khí và dị thể sử dụng sunfat dưới những điều kiện hiếm khí như là chất nhận điện tử và chuyển hóa sunfat thành H_2S (quá trình khử phân giải, khử sunfua hóa). H_2S tạo thành là chất độc

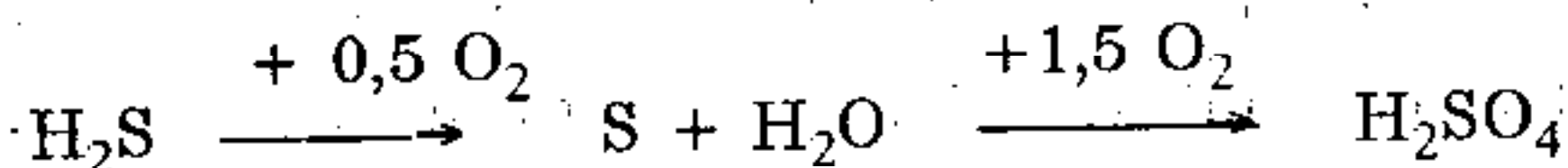


Hình V-18. Vòng tuần hoàn sinh học của lưu huỳnh.

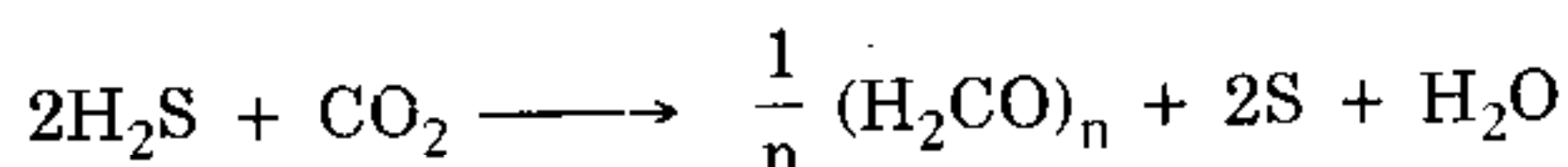
đối với hệ hô hấp và sự tồn tại oxy trong nước. Quá trình khử sunfua hóa có thể xâm nhập vào các liên kết S-O của các đồng vị lưu huỳnh. Các nghiên cứu về tỷ lệ đồng vị của lưu huỳnh trong đá trầm tích và trong cận đá chứng minh rằng, quá trình khử lưu huỳnh bằng vi sinh đã bắt đầu cách đây khoảng $3 \cdot 10^9$ năm.

Các chất hữu cơ chứa lưu huỳnh (thành phần protein như cystein hay methionin) được tạo thành do quá trình khử sunfat có tích tụ và các chất này lại phân hủy do quá trình phân hủy hiếu khí thành sunfat hoặc quá trình thối rửa yếm khí thành H_2S . Quá trình thối rửa chiếm khoảng 5% sản phẩm H_2S sinh học trong toàn cầu.

Quá trình oxy hóa sinh học của H_2S thành S và SO_4^{2-} có thể thực hiện được nhờ quá trình tổng hợp hóa học hoặc tổng hợp sinh học.



Các vi khuẩn quang hợp (vi khuẩn chứa lưu huỳnh) dùng năng lượng mặt trời để tạo ra các hợp chất cacbua-hydrô của quá trình tổng hợp quang học:



Lượng lưu huỳnh sinh ra lại bị giảm đi qua phản ứng sinh học $S \rightarrow$

$\text{SO}_4^{-2} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$, nên quá trình tạo thành các hợp chất hữu cơ có thể xảy ra liên tục. Tại một khu vực nào đó các phản ứng không liên tục thì ở đó sẽ dư thừa lưu huỳnh và là nguyên nhân tạo nên các nguồn tích lũy lưu huỳnh.

Vòng tuần hoàn lưu huỳnh là một ví dụ đặc biệt của mối quan hệ gắn bó giữa dòng vật chất sinh hóa và dòng vật chất nhân tạo. Lượng lưu huỳnh đi vào khí quyển có hơn nửa là do các hoạt động nhân tạo. Trong khoảng 20 năm gần đây có tới 2 triệu tấn lưu huỳnh /năm đi vào khí quyển dưới dạng SO_2 sinh ra do quá trình sản xuất năng lượng. Do đó cần phải có những biện pháp hiệu quả xử lý khí thải chứa hợp chất của lưu huỳnh và các biện pháp thay đổi công nghệ sản xuất năng lượng cũng như nguyên liệu trong những năm tới.

Người ta đã đưa ra nhiều phương án khoa học kỹ thuật cho quá trình tách lưu huỳnh từ khí cháy dựa trên cơ sở liên kết các vòng tuần hoàn lưu huỳnh hóa địa với sinh quyển và công nghệ nhằm giải quyết vấn đề cân bằng sinh thái và kinh tế. Tính chất hóa học đặc biệt của SO_2 đã cho phép các nhà khoa học một cơ hội lựa chọn các phương pháp tách lưu huỳnh từ dòng khí cháy. Phương pháp xử lý hợp chất lưu huỳnh từ khí cháy thực chất là quá trình tách (phân ly) khí độc khỏi hỗn hợp khí chứa lượng CO_2 lớn gấp hàng trăm lần. Nguyên tắc của các phương pháp là sử dụng một chất có khả năng tham gia phản ứng (thường là các hợp chất có tính kiềm), có thể đồng thời oxy hóa thành sunfat, ví dụ như các phương pháp ướt, khô, bán khô... Các chất hấp thụ thường dùng có thể là $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , CaCO_3 , Na_2SO_3 , NH_3 ... Ngoài ra còn có quá trình khử sunfat vi sinh để thu hồi nguyên tố hay H_2S .

V.6. VÒNG TUẦN HOÀN CỦA CÁC KIM LOẠI NẶNG

V.6.1. Đại cương về các kim loại nặng và ảnh hưởng của chúng đến môi trường

Kim loại nặng là những kim loại có khối lượng riêng lớn hơn 5 g/cm^3 . Chúng có thể tồn tại trong khí quyển (dạng hơi), thủy quyển (các muối hòa tan), địa quyển (dạng rắn không tan, khoáng, quặng...) và sinh quyển (trong cơ thể người, động thực vật). Cũng như nhiều nguyên tố khác, các kim loại nặng có thể cần thiết cho sinh vật như cây trồng hoặc động vật, hoặc không cần thiết. Những kim loại cần thiết cho sinh vật nhưng chỉ có nghĩa "cần thiết" ở một hàm lượng nhất định nào đó, nếu ít hơn hoặc nhiều hơn thì lại gây tác động ngược lại. Những kim loại không cần thiết, khi vào cơ thể sinh

vật (động hoặc thực vật) ngay cả ở dạng vết (rất ít) cũng có thể gây tác động độc hại. Với quá trình trao đổi chất, những kim loại này thường được xếp loại độc. Ví dụ như niken, đối với thực vật thì niken không cần thiết và là chất độc, nhưng đối với động vật, niken lại rất cần thiết ở hàm lượng thấp.

Bảng V-11. Kim loại nặng và các ảnh hưởng tới người và động, thực vật

Tên kim loại nặng	Khối lượng riêng, g/cm ³	Ảnh hưởng đến thực vật	Ảnh hưởng đến động vật
Pt	21,4	D	
Hg	13,59	D	D
Pb	11,34	D	D
Mo	10,2	C	C, D
Cu	8,92	C, D	C, D
Co	8,9		C
Ni	8,9	D	C
Cd	8,65	D	D
Fe	7,86	C	C
Sn	7,82		C
Cr	7,2	C, D	C
Mn	7,2	C, D	C
Zn	7,14		C

Chú thích: D = độc; C = cần thiết.

Với những kim loại cần thiết đối với sinh vật cần lưu ý về hàm lượng của chúng trong sinh vật. Nếu ít quá sẽ gây ảnh hưởng tới quá trình trao đổi chất, nếu nhiều quá sẽ gây độc. Như vậy sẽ tồn tại một khoảng hàm lượng tối ưu của kim loại, và chỉ có giá trị ở đúng sinh vật hay một cơ quan của sinh vật mà nó có tác dụng, ở giá trị này sẽ có tác động tích cực lên sự phát triển hoặc sản phẩm của quá trình trao đổi chất.

Kim loại nặng trong môi trường thường không bị phân hủy sinh học mà tích tụ trong sinh vật, tham gia chuyển hóa sinh học tạo thành các hợp

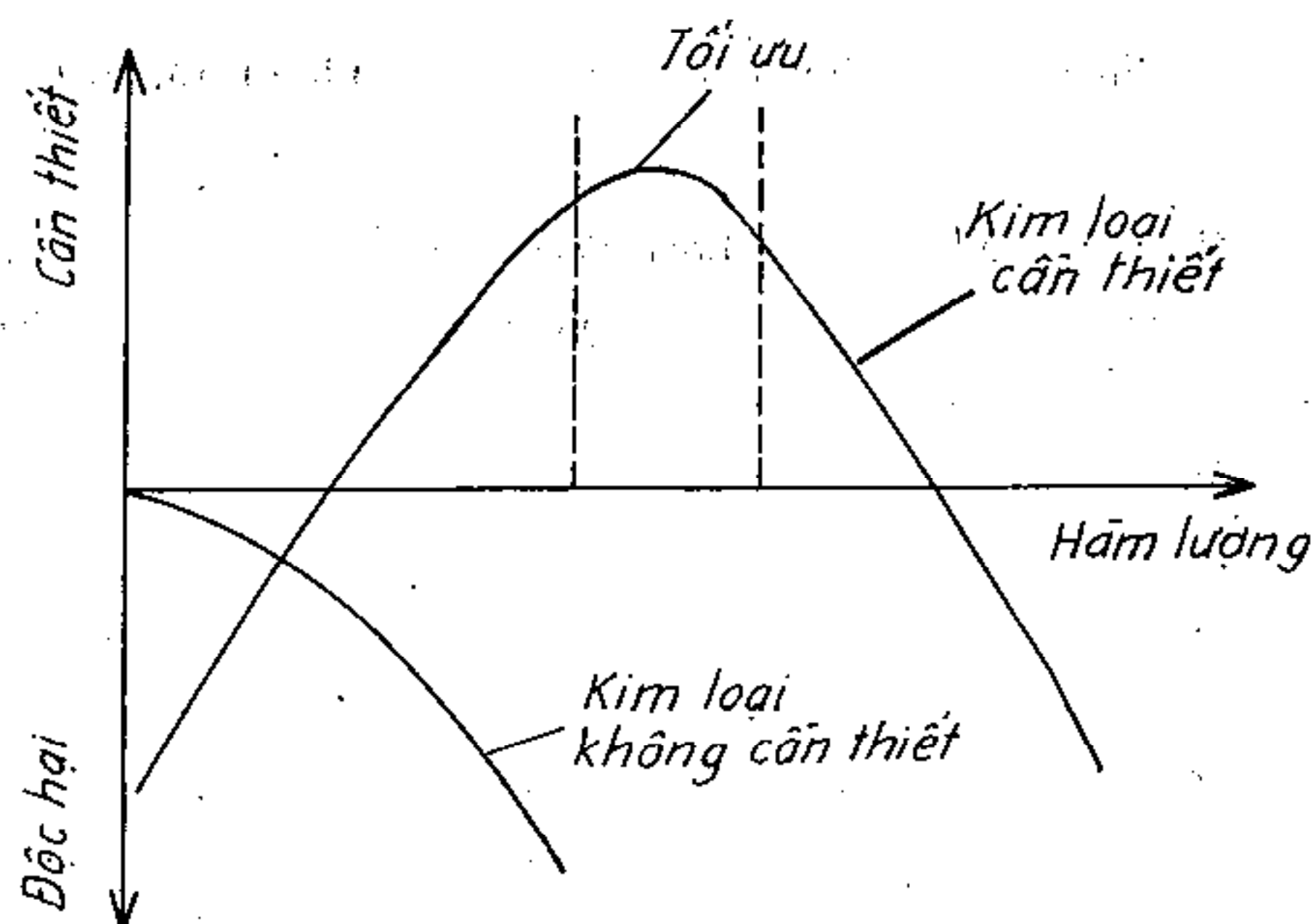
chất độc hại hoặc ít độc hại hơn. Chúng cũng có thể tích tụ trong hệ thống phi sinh học (không khí, đất, nước, trầm tích) và được chuyển hóa nhờ sự biến đổi của các yếu tố vật lý và hóa học như nhiệt độ, áp suất, dòng chảy, oxy, nước...). Nhiều hoạt động nhân tạo cũng tham gia vào quá trình biến đổi các kim loại nặng và là nguyên nhân gây ảnh hưởng tới vòng tuần hoàn vật chất hóa địa, sinh học của nhiều kim loại.

Mức độ ảnh hưởng của các hoạt động nhân tạo của các vòng tuần hoàn kim loại có thể được định tính qua một số hệ số khác nhau. Bên cạnh các hệ số kỹ thuật, còn có một số các yếu tố sau:

- Hệ số lan truyền IF (Interference factor) toàn cầu là tỷ lệ giữa lượng vật chất do nhân tạo của một kim loại đi vào khí quyển và lượng vật chất trong tự nhiên của kim loại đó.

- Hệ số tích tụ địa chất I_{geo} là logarit của tỷ lệ nồng độ nguyên tố trong trầm tích của sông và trong cơ thể sống:

$$I_{geo} = \log \frac{C_E}{1,5B_F}$$



Hình V-19. Mối quan hệ giữa hàm lượng và tác động của kim loại cần thiết và không cần thiết đối với sinh vật (ví dụ Zn, Cu, Cd, Pb...)

C_E - nồng độ kim loại trong trầm tích của sông;

B_F - nồng độ kim loại trong cơ thể sống.

- Hệ số tích tụ khí quyển (EF) là tỷ lệ giữa nồng độ tương đối của một kim loại trong khí quyển và trong vỏ Trái Đất dựa trên nồng độ của nhôm tương ứng:

$$EF = \frac{(C_{kl}/C_{Al})_{\text{khí quyển}}}{(C_{kl}/C_{Al})_{\text{vỏ trái đất}}}$$

Bảng V-12. Hệ số tích tụ địa chất và hệ số tích tụ khí quyển của một số kim loại nặng

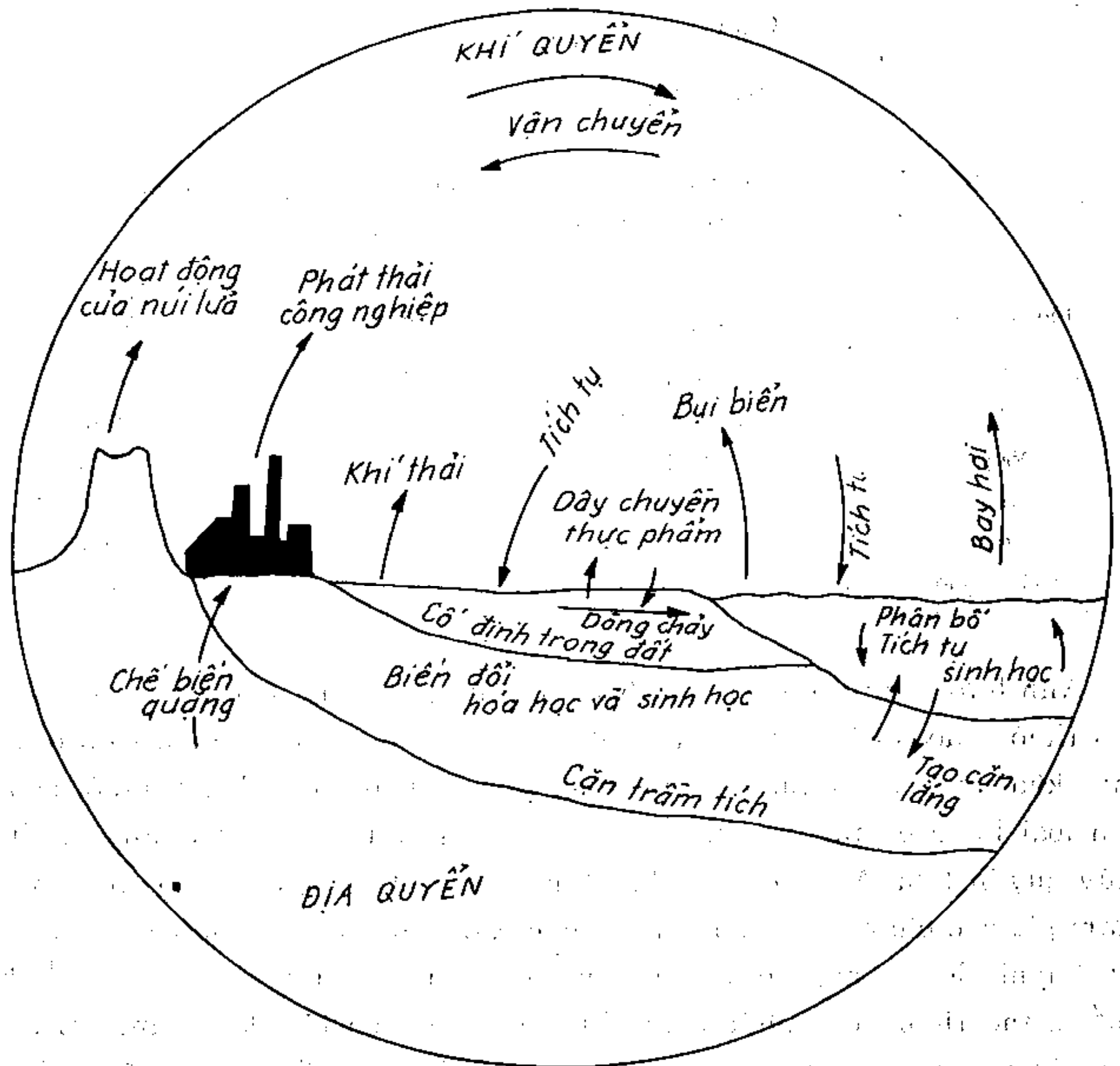
Tên kim loại	I_{geo}	EF	IF (%)
Chì	3 ÷ 5	3	34583
Cadimi	3 ÷ 5	3	1897
Đồng	0 ÷ 4	2	1363
Kẽm	1 ÷ 4	1,5	2346
Crôm	0 ÷ 2	1	161
Thủy ngân	1 ÷ 5	≈ 0	27,5

Ảnh hưởng sinh học và hóa học của kim loại nặng trong môi trường còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác như độ hòa tan của các muối, tính oxy hóa khử, khả năng tạo phức và khả năng tích tụ sinh học. Ví dụ, muối của các kim loại kiềm dễ tan hơn muối của kim loại kiềm thổ nên chúng dễ đi vào thủy quyển hơn. Một số hợp chất kim loại có tính oxy hóa mạnh sẵn sàng tham gia các phản ứng trao đổi tạo nên các chất mới. Các dẫn xuất của nitơ, lưu huỳnh dễ kết hợp với các cation kim loại nặng (Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} ...) tạo thành các phức chất bền vững. Một số kim loại nặng lại có thể tạo nên các bậc oxy hóa khác nhau bền vững trong điều kiện môi trường để tham gia phản ứng oxy hóa khử chuyển thành chất ít độc hơn (Fe^{2+}/Fe^{3+}). Một số kim loại tham gia phản ứng chuyển hóa sinh học với thành phần trong cơ thể sống tạo nên các hợp chất cơ - kim loại (alkyl hóa như $(CH_3)_2Hg$, CH_3Hg^+ , ...) tích tụ trong sinh vật và gây tác động độc hại.

Các kim loại nặng không phân bố đều trong các thành phần môi trường cũng như ngay cả trong một thành phần môi trường, nên hàm lượng kim loại ở một khu vực địa phương thường rất có ý nghĩa trong quá trình tuần hoàn

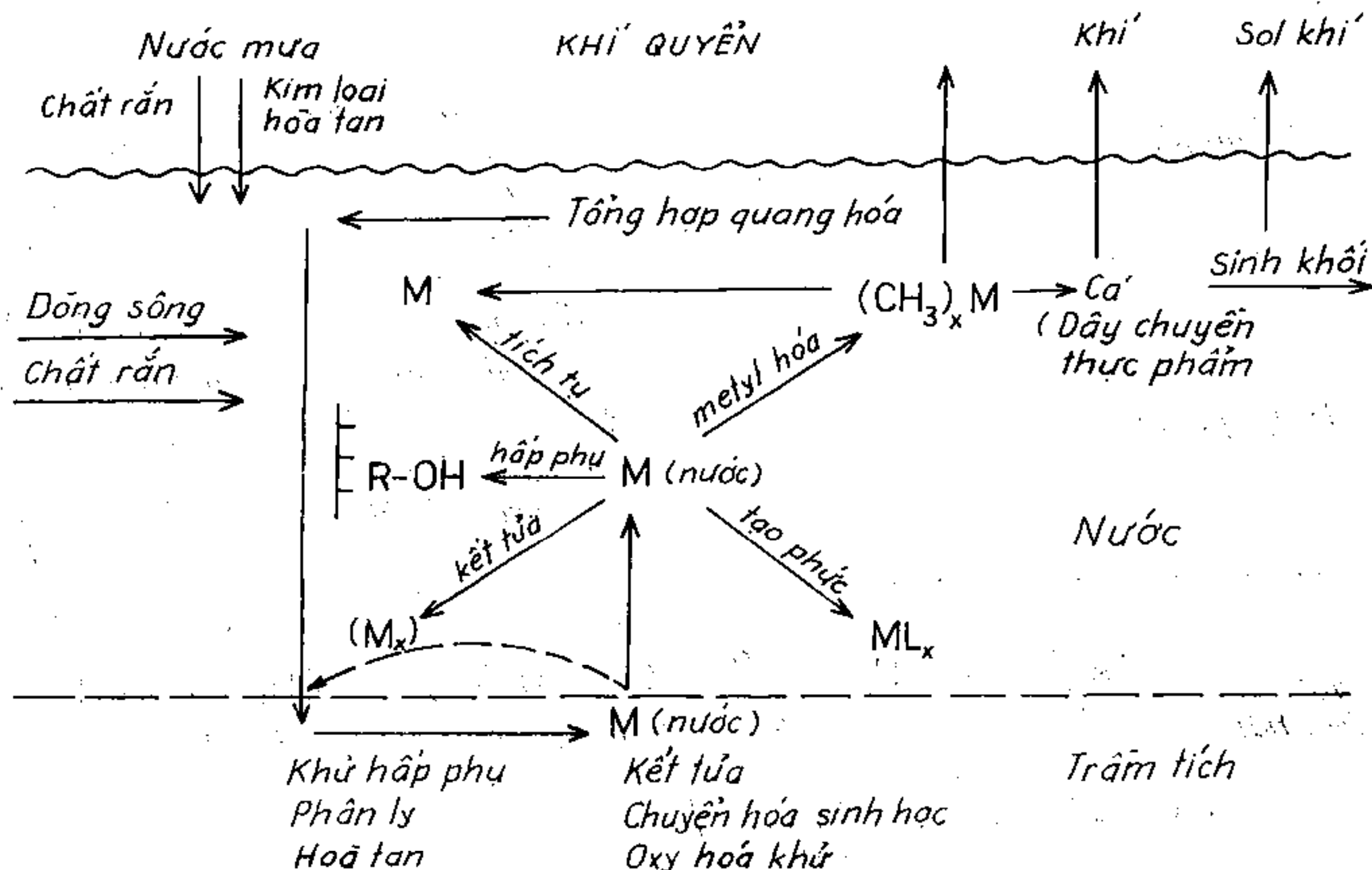
của kim loại.

Vòng tuần hoàn của kim loại trong môi trường có thể được mô tả một cách đơn giản như trên hình V-20.



Hình V-20. Vòng tuần hoàn của kim loại (đơn giản)

Một số kim loại nặng tồn tại trong nước ở dạng hòa tan nhưng cũng có nhiều kim loại nặng lại tạo thành trong nước ở dạng khó tan và tham gia vào các chuyển hóa sinh học. Trong đáy biển có nhiều mỏ quặng kim loại (ví dụ mangan...). Có thể diễn tả sơ đồ của vòng tuần hoàn và sự biến đổi của các hợp chất kim loại trong nước như ở hình V-21.

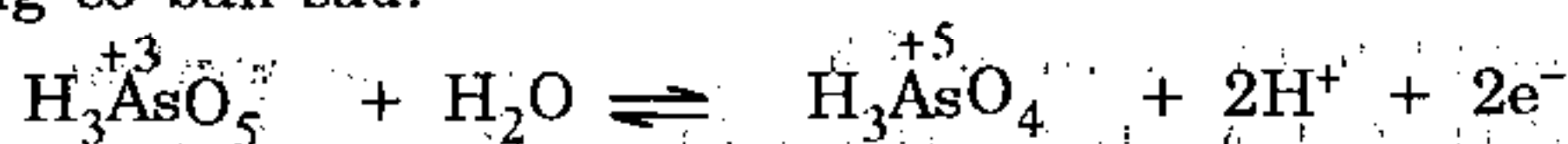


Hình V-21. Vòng tuần hoàn và sự biến đổi các hợp chất kim loại nặng trong nước

V.6.2. Vòng tuần hoàn của một số kim loại nặng

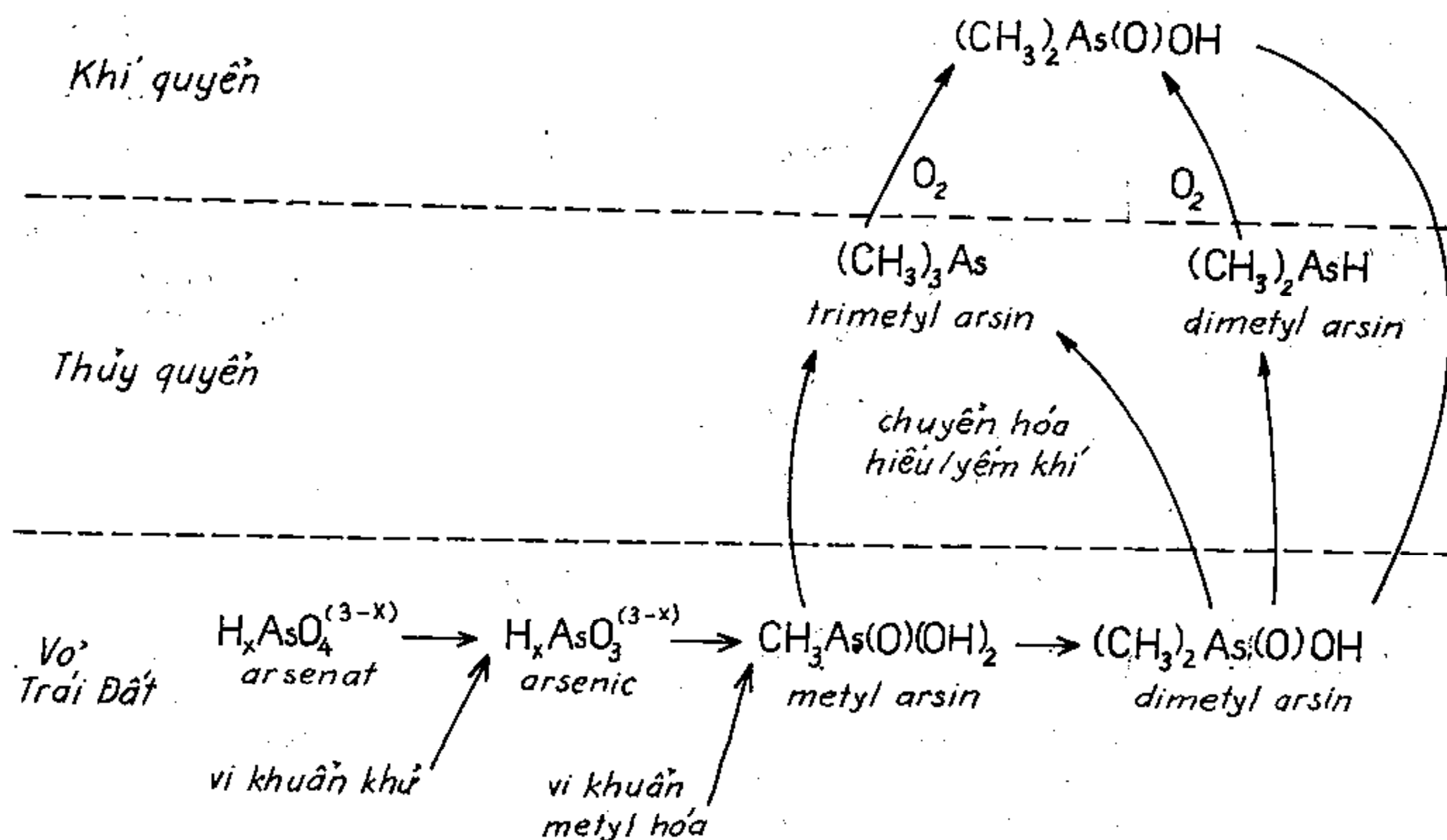
V.6.2.1. Arsen và vòng tuần hoàn của arsen

Arsen là nguyên tố thuộc nhóm 5 trong bảng tuần hoàn, thường tồn tại trong các dạng hợp chất vô cơ và hữu cơ có hóa trị +3 và +5. Phản ứng oxy hóa khử có dạng cơ bản sau:



Trong vỏ Trái đất, nồng độ arsen trung bình khoảng từ 2 ÷ 10 mg/kg nằm trong thành phần của nhiều loại khoáng, quặng như photphat với khoáng As_2S_3 , FeAsS , As_2O_3 ... Trong thủy quyển, arsen thường ở dạng muối arsenat hoặc arsenic. Trong sinh quyển arsen ở dạng arsemetyl do chuyển hóa sinh học. Hợp chất arsen trong khí quyển là do các quá trình luyện quặng ($50 \cdot 10^3$ tấn/năm), sản xuất năng lượng ($5 \cdot 10^3$ tấn/năm), sản xuất xi măng ($3,2 \cdot 10^3$ tấn/năm). Các bụi trong khí quyển chứa arsen và nồng độ lớn hơn 300 lần so với nồng độ arsen trong vỏ Trái Đất. Trên mặt đất, arsen ở dạng AsO_3^{3-} hoặc AsO_4^{3-} là do bụi công nghiệp lắng đọng.

Nhờ tuần hoàn tự nhiên do quá trình phong hóa, vận chuyển theo dòng chảy... mà khoảng chừng $20 \cdot 10^3$ tấn/năm arsen được biến đổi chuyển hóa. Hợp chất arsen As^{+5} được khử bằng vi sinh về As^{+3} rồi sau đó được metyl hóa bởi nấm hoặc vi khuẩn. Quá trình metyl hóa của As^{+3} dưới điều kiện môi trường



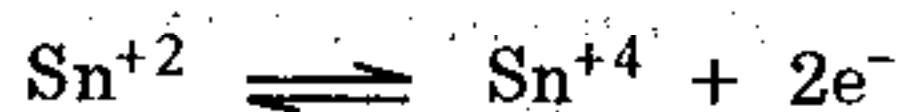
Hình V-22. Các phản ứng của arsen trong môi trường

có thể theo nhiều cơ chế khác nhau. Các di- và trimetyl arsen khuếch tán như là chất dễ bay hơi và là chất rất độc đi vào khí quyển, sẽ được oxy hóa thành các hợp chất arsen hữu cơ hóa trị +5 (có tên gọi kakodyl axít). Sau đó lại tiếp tục tham gia vào chu kỳ oxy hóa khử (hình V-22).

Các hợp chất của arsen thường rất độc, một số hợp chất trước kia đã được sử dụng làm thuốc trừ sâu hoặc chất độc hóa học trong chiến tranh như Lewisit $\text{ClCH}=\text{CH}-\text{AsCl}_2$; $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$; $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCN}$.

V.6.2.2. Thiếc và vòng tuần hoàn của thiếc

Thiếc trong môi trường thiên nhiên tồn tại chủ yếu dưới dạng đá (Cassiterit SnO_2). Bên cạnh đó thiếc còn có trong thành phần nhiên liệu hóa thạch và hàng loạt các loại khoáng khác. Phản ứng oxy hóa khử của thiếc trong môi trường như sau:



Người ta đã chứng minh thiếc tồn tại trong vỏ Trái Đất là ở dạng khử Sn^{+2} . Do các quá trình gia công quặng hoặc quá trình phong hóa mà thiếc có thể ở dạng SnO_2 ít hòa tan, tạo thành dung dịch keo.

Bảng V-12 cho biết nồng độ trung bình của thiếc trong môi trường. Sự tích tụ các hợp chất thiếc chủ yếu trong các động thực vật phù du và trong

bụi của khí quyển. Thời gian lưu của thiếc trong khí quyển, trong nước biển vào khoảng 10^5 năm.

Bảng V-12. Nồng độ trung bình của thiếc trong môi trường

	Nồng độ	Đơn vị
Pha rắn		
- đá núi lửa	mg.kg^{-1}	2 - 4
- đất sét	mg.kg^{-1}	4 - 6
- sỏi, cát	mg.kg^{-1}	0,5
- đất	mg.kg^{-1}	5 - 100
Nước nguồn		
- nước ngọt	mg.m^{-3}	9
- nước biển	mg.m^{-3}	4
Khí quyển	mg.m^{-3}	10
Bụi công nghiệp	mg.kg^{-1}	1000
Sinh quyển		
- thực vật biển	mg.kg^{-1}	1
- thực vật trên cạn	mg.kg^{-1}	0,3
- động vật biển	mg.kg^{-1}	0,2 - 20
- động vật trên cạn	mg.kg^{-1}	0,15

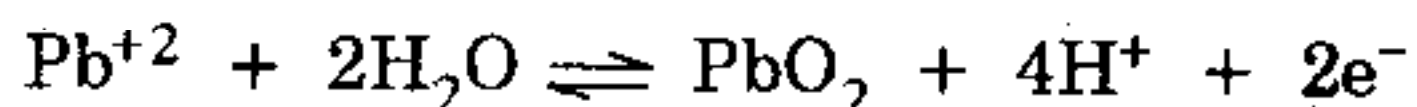
Các sản phẩm của thiếc trên thế giới ước tính khoảng 250.10^3 tấn/năm. Trong đó 5% tổng số lượng này phục vụ cho sản xuất các chất hữu cơ ở dạng dialkyl thiếc như là phụ gia cho quá trình sản xuất vật liệu nhân tạo hoặc ở dạng trialkyl như tri-*n*-butyl oxit thiếc là chất bảo vệ thực vật. Trimetyl thiếc và các dẫn xuất của chúng rất độc; chúng cũng dễ bị phân hủy chỉ trong vài ngày. Người ta ước tính rằng, khoảng chừng $0,5.10^3$ tấn thuốc bảo vệ thực vật chứa thiếc hàng năm sẽ đi vào thủy quyển và sẽ tham gia các phản ứng tại đó dưới sự phân ly của liên kết cacbon - thiếc.

Nhờ phản ứng giả bậc 1, các hợp chất của thiếc Sn^{+4} sẽ được alkyl hóa bởi vi sinh thành các dimetyl và trimetyl thiếc clorua. Trong sự có mặt của Fe^{3+} hoặc Co^{3+} thì các muối thiếc Sn^{+2} trong methylcobalamin sẽ biến đổi theo cơ chế gốc thành liên kết metyl thiếc.

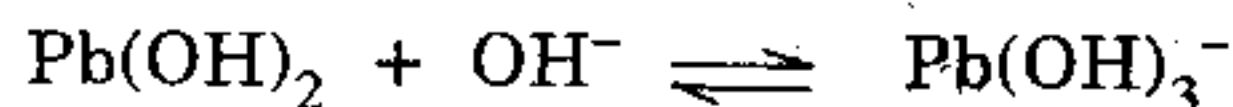
Các hợp chất vô cơ của thiếc ít độc hơn so với các muối vô cơ của chì (Pb), arsen (As) hoặc cadimi (Cd). Do vậy mà vòng tuần hoàn của thiếc ít được nghiên cứu.

V.6.2.3. Chì và vòng tuần hoàn của chì

Chì (Pb) là một trong các kim loại nặng có ảnh hưởng nhiều tới ô nhiễm môi trường, vì nó có khả năng tích lũy lâu dài trong cơ thể và gây nhiễm độc tới người, động vật thủy sinh qua dây chuyền thực phẩm. Phản ứng oxy hóa khử của chì trong môi trường như sau:



Chì Pb^{2+} tương đối bền, có ái lực mạnh nên có thể thế chỗ các kim loại khác trong cấu trúc của enzym. Phần lớn các muối vô cơ của chì Pb^{2+} (PbS , PbCO_3 , PbSO_4 , Pb(OH)_2) là chất ít tan nên hàm lượng chì trong nước ngầm tương đối ít. Chúng có thể tạo nên các phức hydro, cacbonat, sunfat và cacboxyl trong thủy quyển. Hydroxyt chì là hydroxyt lưỡng tính nên độ hòa tan có thể tăng khi tăng pH cũng như khi tăng nồng độ CO_2 trong pha lỏng:



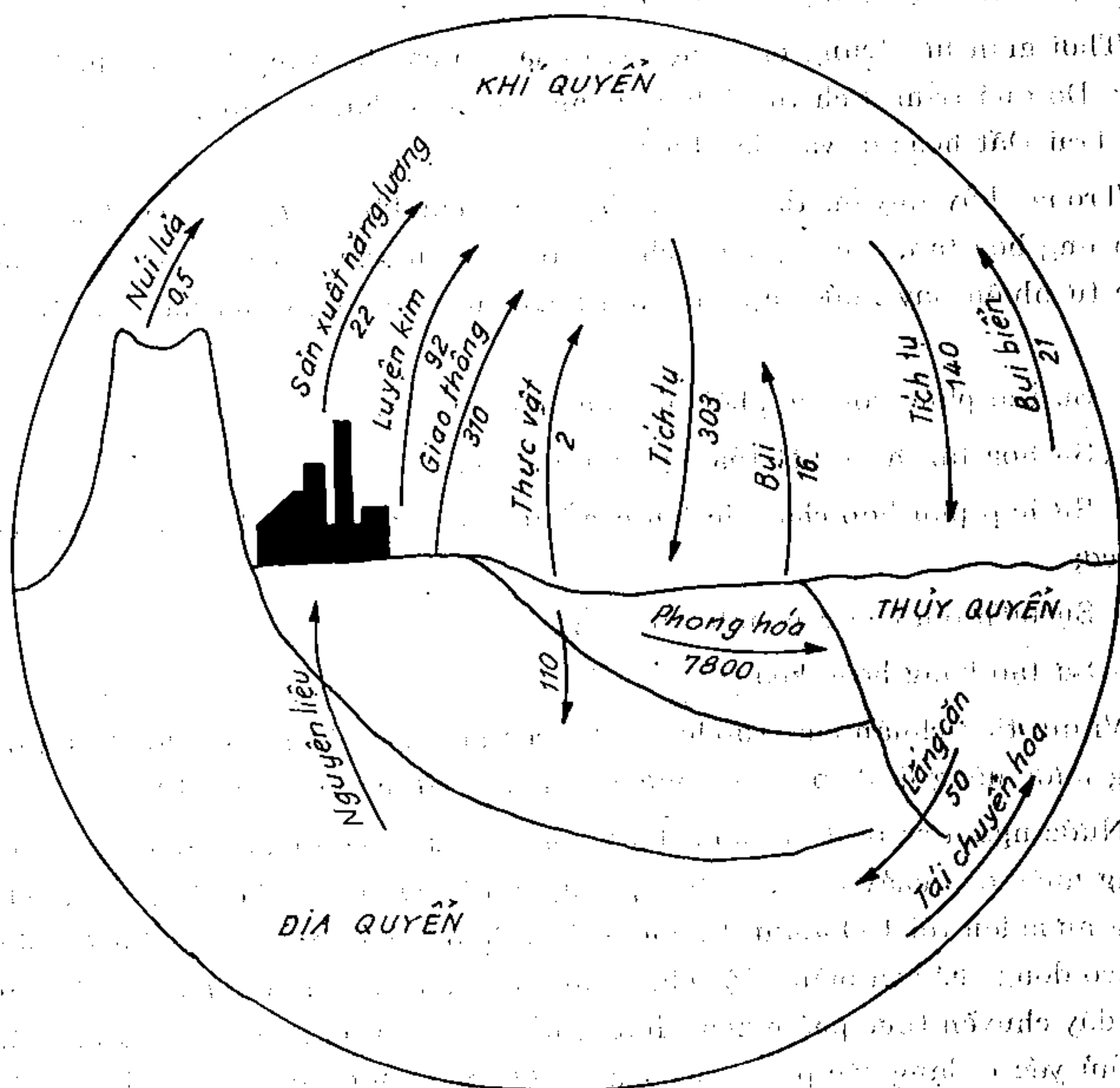
Những quặng chì quan trọng trong tự nhiên là PbS , PbCO_3 và PbSO_4 .

Bảng V-13 trình bày trữ lượng của chì trong môi trường. Giá trị trung bình của chì trong vỏ Trái Đất là 16 mg/kg với giá trị cực đại 80 mg/kg ở lớp đất sét, 200 mg/kg ở vùng đất ô nhiễm và tới 3000 mg/kg ở trong bùn. Trong sinh quyển, chì có trữ lượng tới $5000 \cdot 10^3$ tấn, trong đó ít nhất có 5% có trong cơ thể sống.

Bảng V-13. Trữ lượng của chì trong môi trường

Nguồn	Khối lượng, 10^3 tấn Pb
Địa quyển	$0,4 \cdot 10^{12}$
- đất	$4,8 \cdot 10^8$
- trầm tích nước ngọt	$140 \cdot 10^3$
- trầm tích biển sâu	$48 \cdot 10^9$
Thủy quyển	$30 \cdot 10^3$
- đại dương	$27 \cdot 10^3$
- nước ngọt	900
- nước ngầm	82
Khí quyển	18
Sinh quyển	47000
- sinh vật sống trên cạn	83
- sinh vật sống dưới biển	0,8
- động vật sống trên cạn	2100
- động vật sống dưới biển	2500

Hình V-23 mô tả một cách đơn giản vòng tuần hoàn của chì trong môi trường. Có thể nhận thấy khoảng 95% tổng lượng phát xạ của các hợp chất chì đi vào khí quyển là do hoạt động nhân tạo. Còn các hoạt động của núi lửa, bụi biển và các thực vật chỉ phát xạ một lượng chì không đáng kể. Do hoạt động nhân tạo mà hàm lượng chì trung bình trong khí quyển từ thời tiền sử là $0,6 \text{ ng/m}^3$ đã lên tới $3,7 \text{ ng/m}^3$. Trong khí quyển đô thị, nồng độ của chì còn tới $0,5$ đến $10 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, ở những nút giao thông còn lên tới $30 \text{ } \mu\text{g/m}^3$. Nguyên nhân của hiện tượng này là do sử dụng xăng pha chì trong các động cơ của phương tiện giao thông vận tải. Để chống kích nổ trong động



Hình V-23. Vòng tuần hoàn của chì, 10^3 t/năm

cơ xăng, người ta đã dùng một chất chống kích nổ là tetraetyl chì (thường viết tắt là TEL $(C_2H_5)_4Pb$) là một chất lỏng linh động, không màu, độc. Chất chống kích nổ là những chất làm tăng chỉ số octan và giảm khả năng nổ của động cơ ô tô. Khi xăng cháy ($t^\circ > 100^\circ C$) thì $(C_2H_5)_4Pb$ sẽ phân ly và sau đó tác dụng với ôxy tạo ôxyt chì. Ôxyt chì sẽ phản ứng tiếp với các diclo và dibrometan có trong xăng, tạo nên những hợp chất vô cơ chì dễ bay hơi. Những chất này kết hợp với bụi tạo thành bụi chứa chì trên đường phố rồi sau đó lắng xuống đất bên đường có ô tô chạy qua.

Một số hợp chất vô cơ của chì sinh ra trong khí thải của động cơ ô tô đốt xăng pha chì như $PbBrCl$ (32%), $PbBrCl.2PbO$ (31%), $PbCl_2$ (10,4%), $Pb(OH)Cl$ (7,7%), $PbBr_2$ (5,5%), $PbCl_2.2PbO$ (5,2%).

Thời gian lưu trung bình của hợp chất vô cơ chì trong không khí là 14 ngày. Do quá trình tích tụ và lắng đọng, các hợp chất này được giữ lại ở bề mặt Trái Đất hoặc đi vào đại dương.

Trong thủy quyển, tồn tại các hợp chất chì Pb^{+2} được hydrat hóa, các phản ứng hòa tan, các hợp chất chì ở dạng huyền phù ... Hàm lượng chì của nước tự nhiên hay nước cấp cho sinh hoạt được xác định qua một số yếu tố như:

- Sự tạo phức với các phối tử vô cơ hay hữu cơ;
- Sự hòa tan hoặc kết tủa của hợp chất chì;
- Sự hấp phụ hợp chất chì lên các hạt bụi có tính keo, hoặc các hạt keo hữu cơ;
- Sự biến đổi của các sinh vật sống;
- Sự tạo bông hoặc keo tụ...

Ví dụ, tiêu chuẩn của Tổ chức Y tế Thế giới cho phép nồng độ chì tối đa trong nước uống là 0,05 mg/lít, nước biển ven bờ, hồ là 0,1 mg/lít...

Nước ngầm chứa ít chì hơn (0,01 mg/lít), nước biển chứa 0,03 μg chì/lít. Trong nước cấp chảy qua các đường ống dẫn bằng chì có thể thấy lượng chì trong nước lên tới 100 μg /lít. Các hợp chất Pb ở dạng hòa tan hay huyền phù sẽ theo dòng chảy ra biển. Một phần đáng kể hợp chất chì đi vào cơ thể sống theo dây chuyền thực phẩm hoặc được giữ lại ở lớp trầm tích. Nước ngọt chứa chì chủ yếu ở dạng các phức cacbonat, nước biển chứa hợp chất chì chủ yếu ở dạng phức clorua, trong khi trong nước của đất, chì lại ở dạng phức của các axit humic hoặc fulvic.

Vòng tuần hoàn của chì là một ví dụ điển hình về vai trò của con người tác động lên chúng, vì quá trình gia công chế biến quặng chì gắn liền với sự phát triển của nền văn minh nhân loại. Các nước có nền công nghiệp phát triển có tỷ lệ tiêu thụ chì trên đầu người (4 kg Pb/người x năm ở Italia), lớn hơn nhiều so với ở các nước chậm phát triển. Sự tiêu thụ chì và phát thải chì ở các nước trong quá trình phát triển công nghiệp được đánh dấu bằng hai bước nhảy vọt: đó là giai đoạn bắt đầu phát triển của kỹ thuật luyện chì ở giữa thế kỷ 18 và sự phát triển của việc sử dụng các nhiên liệu hữu cơ chứa chì vào khoảng những năm 1940.

Việc phát thải chì vào khí quyển do hoạt động nhân tạo vào khí quyển chừng 440.10^3 tấn/năm trong đó do sử dụng các nguyên liệu chủ lực là 71%, luyện kim loại đen 23%, nấu luyện chì 8% và sản xuất năng lượng 5%. Các hợp chất chì trước hết là xăng pha chì như đã nói ở trên đã thải vào khí quyển nhiều hợp chất vô cơ của chì đã được tập trung nghiên cứu để cải thiện thành phần nhiên liệu và tối ưu hóa quá trình cháy của hợp chất xăng chì.

Quá trình metyl hóa bởi vi sinh của các hợp chất chì.

Khả năng metyl hóa sinh học của các hợp chất chì vô cơ thành metyl chì $Pb(CH_3)_4$ còn nhiều điều cần tranh luận, mặc dù quá trình biến đổi dưới những điều kiện phản ứng của môi trường đã có thể chứng minh khá chính xác. Cũng như phản ứng của hợp chất chì Pb^{+2} hoặc Pb^{+4} với metyl cobalamin cho các kết quả không đảm bảo. Có thể thấy được quá trình metyl hóa của chì khi phát hiện được dẫn xuất của alkyl chì trong cá. Một khả năng khác là việc tạo thành của các tetrametyl chì dễ bay hơi, là kết quả của quá trình mất cân đối của các hợp chất trimetyl chì như $(CH_3)_3PbCl$ hoặc $(CH_3)_2PbOCOCH_3$.

V.6.2.4. Kẽm, cadimi và vòng tuần hoàn của chúng

Kẽm và cadimi cùng với thủy ngân và các nguyên tố của phân nhóm phụ trong bảng tuần hoàn tồn tại trong thiên nhiên rất rải rác, một phần trong vỏ Trái Đất, cặn lắng trong nước sông, trong nước biển, nước ngọt, nước ngầm, không khí và trong động thực vật.

Hợp chất quan trọng nhất trong quặng kẽm-cadimi là các oxyt (ZnO , CdO), sunfit (ZnS , CdS) và cacbonat ($ZnCO_3$, $CdCO_3$). Kẽm là nguyên tố cần thiết trong cơ thể sống thì cadimi lại không cần thiết cho cơ thể sống và có thể thay thế kẽm (Zn) trong một số cấu trúc của cơ thể nên cơ thể trữ lại

trong người và gây độc.

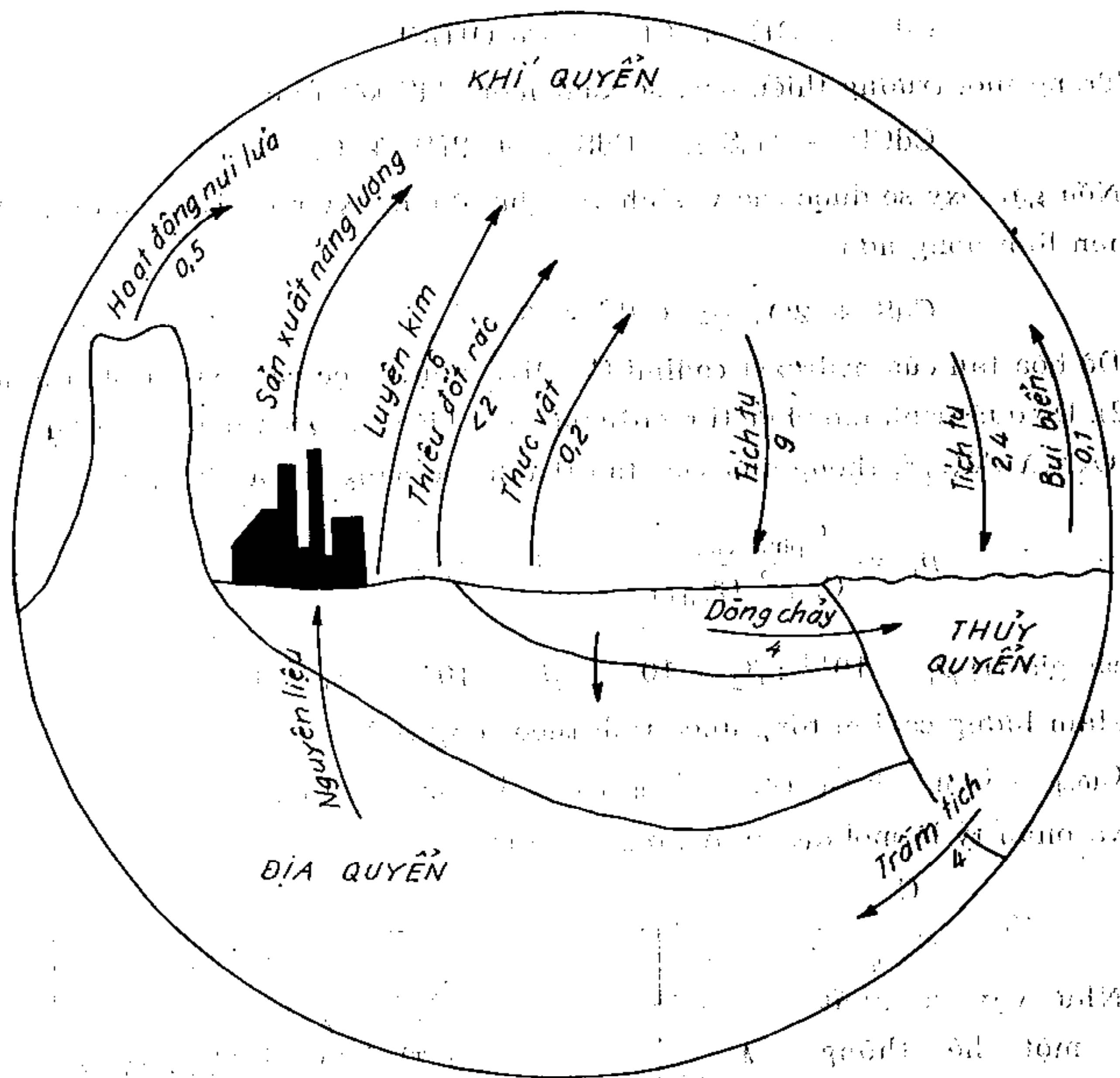
Bảng V-13 cho biết nồng độ trung bình của Zn và Cd trong môi trường. Đặc trưng của chúng là dòng vật chất đi vào khí quyển rất ít ỏi (cơ nonagam). Lượng các hợp chất kẽm phát thải khoảng chừng 900.10^3 tấn/năm (95% do hoạt động nhân tạo), còn đối với cadimi là $8-9.10^3$ tấn/năm (90% do hoạt động nhân tạo).

Bảng V-13. Hàm lượng kẽm và cadimi trong môi trường

Thành phần môi trường	Đơn vị	Kẽm	Cadimi
Vỏ trái đất	mg.kg ⁻¹	75	0,1
Trầm tích đáy biển	mg.kg ⁻¹	165	0,42
Trầm tích sông	mg.kg ⁻¹	350	1
Đất	mg.kg ⁻¹	60	0,6
Nước sông	µg.l ⁻¹	20	0,4
Nước hồ	µg.l ⁻¹	30 - 120	0,1 - 0,6
Nước biển (bề mặt)	ng.l ⁻¹	7	1
Nước biển (trung bình)	ng.l ⁻¹	70	10
Khí quyển (vùng công nghiệp)	ng.l ⁻¹	300	3
Khí quyển (trung bình)	ng.l ⁻¹	10	1
Nước thải công nghiệp	mg.kg ⁻¹	5000	1000
Tảo	mg.kg ⁻¹	250	2000
Rau	mg.l ⁻¹	300	0,2 - 12
Thịt, cá	mg.kg ⁻¹	5	0,05

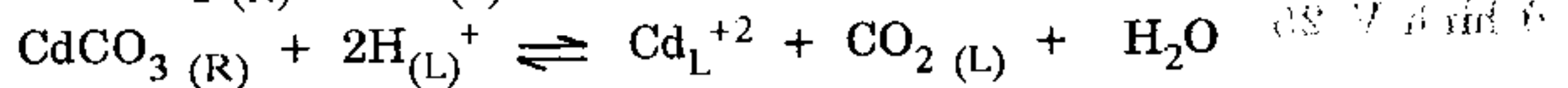
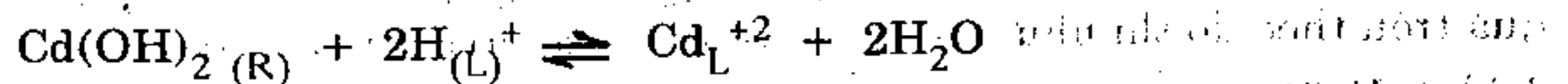
Hình V-24 mô tả vòng tuần hoàn của cadimi trong môi trường (lượng Cd đi vào khí quyển khoảng 2/3 là do công nghiệp luyện kim màu (luyện quặng kẽm (Zn) và đồng (Cu). Một nguồn khác thải cadimi vào khí quyển là quá trình đốt rác, sản xuất phân bón và các quá trình nhiệt độ cao khác. Nguồn gốc cadimi đi vào nước là do quá trình khai thác quặng kẽm (tuyển nổi) và những ứng dụng trong công nghiệp (quá trình gia công xử lý bề mặt có dùng các loại bột màu là hợp chất của kẽm).

Độ linh động của các hợp chất Zn và Cd trong thủy quyển được xác định bởi độ hòa tan của hydroxyt, cacbonat và sunfit kẽm hay cadimi và ảnh hưởng của độ hòa tan do sự thay đổi pH và sự tạo phức.

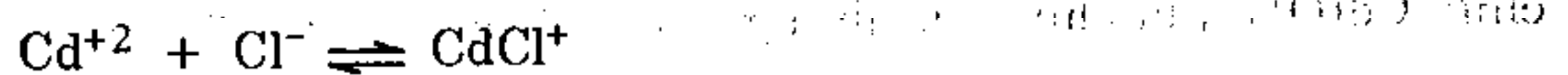


Hình V-24 Vòng tuần hoàn của cadimi trong môi trường

Những hợp chất của cadimi khó hòa tan như CdCO_3 ($\text{pK}_L = 13,7$), Cd(OH)_2 ($\text{pK}_L = 13,8$) và CdS ($\text{pK}_L = 27,2$) sẽ trở nên linh động dễ tan khi pH của môi trường giảm xuống, theo cân bằng sau:

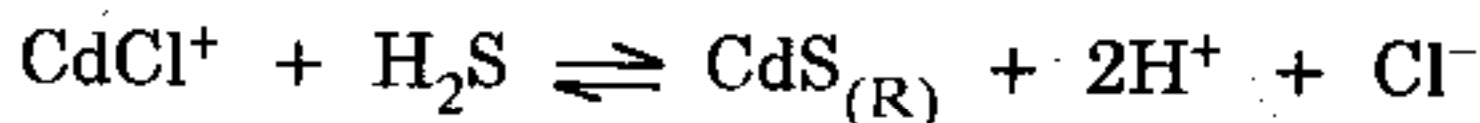


Dưới điều kiện hiếu khí, tại lớp nước bề mặt đại dương thì phức clor sẽ được tạo thành với cadimi:

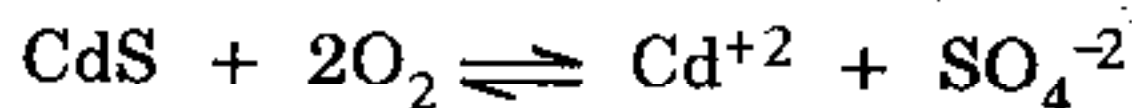




Trong môi trường thiếu oxy, sẽ xuất hiện CdS kết tủa:



Nếu gặp oxy sẽ được các vi sinh vật giúp đỡ để oxy hóa thành sunfat và trở nên linh động hơn:



Độ hòa tan của hydroxyt cadimi $\text{Cd}(\text{OH})_2$ phụ thuộc vào giá trị pH (hình V-22). Do quá trình tạo phức từng bậc mà xuất hiện các gốc CdOH^+ , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, HCdO_2^- và CdO_2^{2-} , thông qua việc tạo thành các hằng số cân bằng sau:

$$\beta_i = \frac{C_{\text{phức chất}}}{C_{\text{Cd}^{+2}} C_{\text{OH}^-}^i} \quad \text{với } (i = 1, 2, \dots)$$

với các giá trị $\beta_1 = 10^{4,15}$; $\beta_2 = 10^{8,40}$; $\beta_3 = 10^{9,08}$; $\beta_4 = 10^{8,76}$

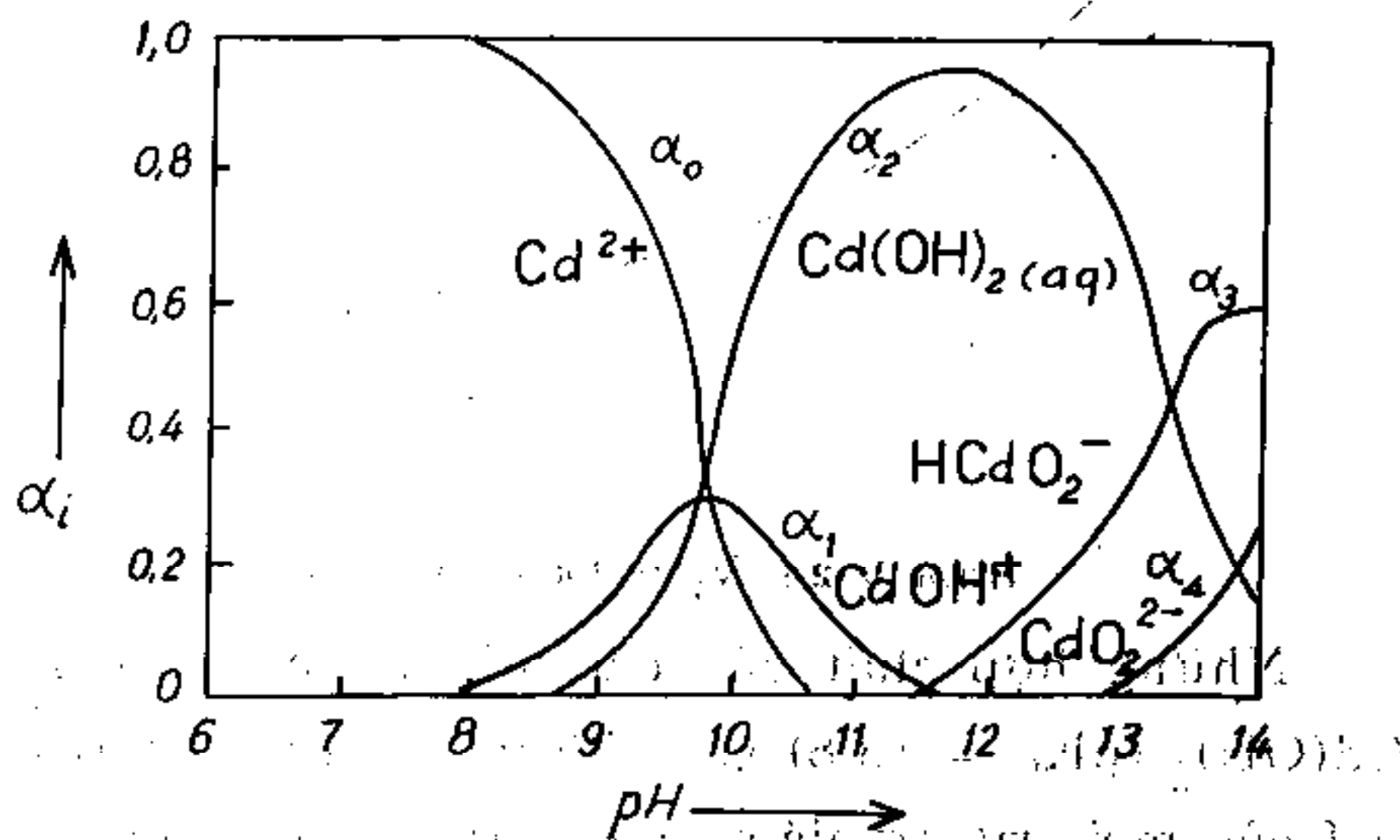
Hàm lượng cadimi tổng được tính theo công thức:

$$C_{\text{tổng}} = C_{\text{Cd}^{+2}} + C_{\text{CdOH}} + C_{\text{Cd}(\text{OH})_2} + C_{\text{HCdO}_2^-} + C_{\text{CdO}_2^{2-}}$$

và phần tỷ lệ mol $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ sẽ là:

$$\alpha_i = \frac{C_i}{C_{\text{tổng}}}$$

Như vậy sẽ xuất hiện một hệ thống phương trình hoàn toàn xác định. Giải các phương trình trên, kết quả sẽ thu được các dung dịch muối cadimi phân bố theo giá trị pH. Có thể biểu diễn kết quả trên theo đồ thị như ở hình V-25.



Hình V-25. Sự phụ thuộc của các hợp chất cadimi trong dung dịch vào giá trị pH

Theo hình V-25 ta thấy, ở pH < 9, trong dung dịch chủ yếu là Cd^{+2} ; ở pH < 7,5 dung dịch là duy nhất chỉ có Cd^{+2} . Khi $9 < \text{pH} < 11$, dung dịch chứa $\text{Cd}(\text{OH})_2$ là chủ yếu, nhưng cũng có cả CdOH^+ . Tại pH = 11,5 thì dung

dịch chỉ có $\text{Cd}(\text{OH})_2$ và nếu pH tiếp tục tăng sẽ xuất hiện thêm HCdO_2^- và CdO_2^{-2} .

Độ linh động của cadimi trong pha lỏng sẽ giảm đi bởi sự có mặt của CO_3^{-2} . Khi tăng tổng nồng độ CO_2 và CO_3^{-2} lên $5 \cdot 10^{-4}$ mol/lít tại pH = 3 thì nồng độ Cd^{+2} sẽ giảm từ 637 mg/lít trong hệ thống này tới 0,11 mg/lít.

Khi cadimi tạo phức với ion sunfua thì chúng khá bền như các phức chất sunfit Cu^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} ... Nhưng trái lại các phức chất với nhân là các nhóm cacboxyl lại yếu hơn phức tương tự của các kim loại.

Các hợp chất cadimi khi vào cơ thể sẽ tích tụ trong cơ thể và gây nhiều ảnh hưởng độc hại, điều này sẽ được trình bày ở phần "Độc hóa học môi trường".

V.6.2.5. Thủy ngân và vòng tuần hoàn của thủy ngân

Thủy ngân là một trong các kim loại nặng rất được quan tâm trong môi trường cùng với chì và cadimi.

Trong địa quyển, thủy ngân tồn tại chủ yếu dưới dạng sunfit và sẽ được biến đổi do các vi sinh vật từ Hg^{+2} thành Hg^0 hoặc do quá trình metyl hóa hoặc dimetyl hóa.

Trong hệ thống nước bão hòa oxy, có thể thấy thủy ngân ở dạng Hg^{+2} tạo thành từ Hg^0 . Trong điều kiện yếm khí thường gặp thủy ngân ở dạng Hg^0 hoặc phức chất với HS_2^{-2} . Còn Hg_2^{+2} trong hệ thống nước tự nhiên có vai trò như sản phẩm trung gian rất có ý nghĩa. Trước kia người ta cho rằng trong trầm tích của nước tự nhiên chứa HgS không tan, nhưng ngày nay các kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng, quá trình metyl hóa bằng sinh học của hợp chất thủy ngân tạo nên các metyl thủy ngân. Nhưng trong tự nhiên vẫn có thể tồn tại thủy ngân ở dạng kim loại.

Hình V-26 trình bày sơ bộ vòng tuần hoàn của thủy ngân trong môi trường. Ta có thể nhận thấy 30% tổng lượng thủy ngân đi vào khí quyển có nguồn gốc từ các hoạt động nhân tạo. Quá trình biến đổi trong tự nhiên, đặc biệt từ các vùng ngưng tụ là thủy ngân ở dạng kim loại có áp suất hơi tương đối lớn và các hợp chất metyl thủy ngân, tuy nhiên lượng các hợp chất thủy ngân trao đổi giữa thủy quyển, khí quyển và địa quyển không thể nào biết

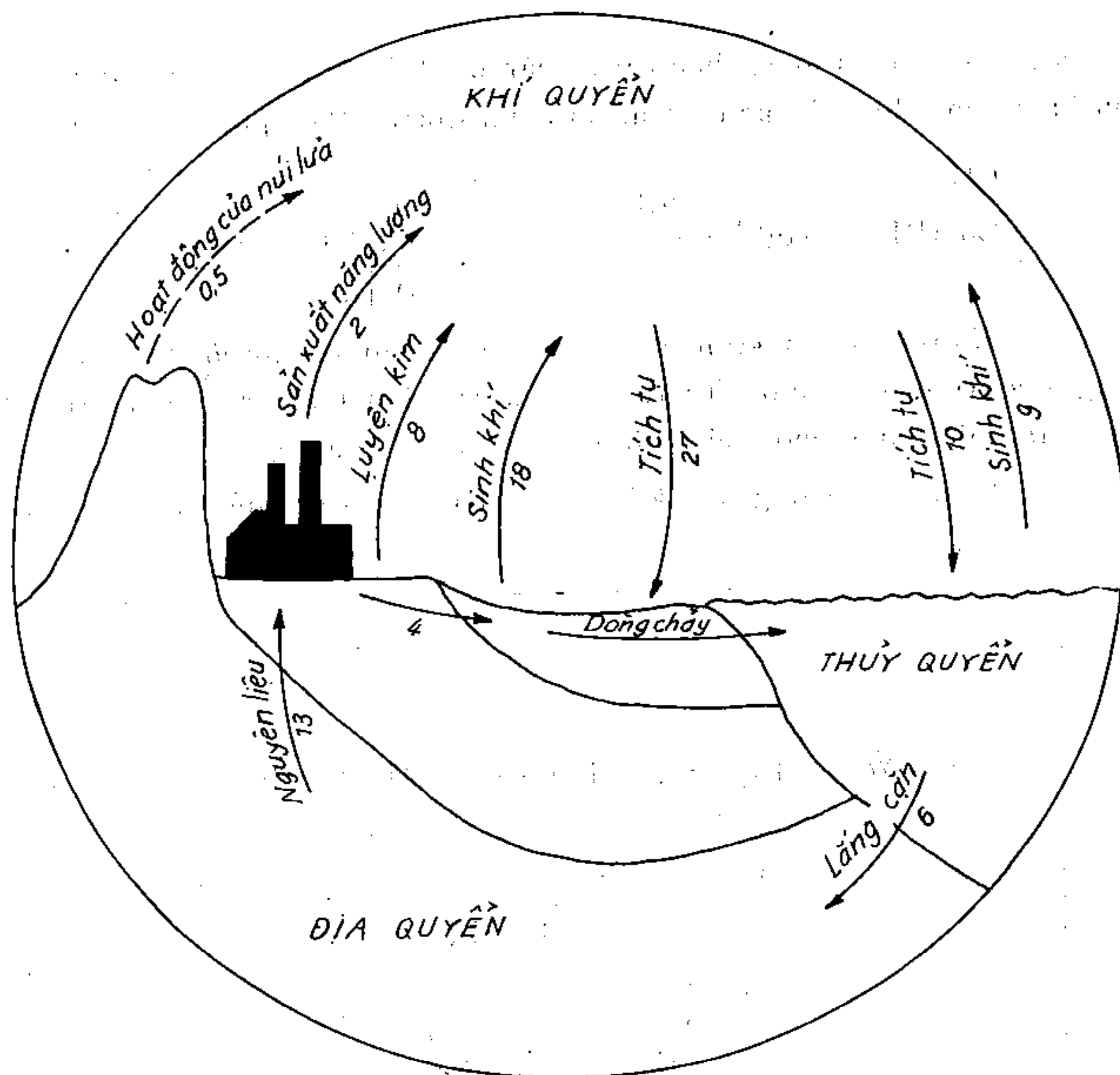
Bảng V-14. Phân bố trữ lượng, nồng độ và thời gian lưu của thủy ngân (Hg) trong môi trường

Nguồn gốc	Khối lượng, 10^3 tấn	Nồng độ	Thời gian lưu, năm
Khí quyển	12	$0,5 - 50 \text{ mg/m}^3$	0,03
Địa quyển - Đất - Quặng	21.000 30.000	$0,5 \text{ mg/m}^3$	1.000
Thủy quyển - Nước ngầm - Nước bề mặt - Trầm tích sông hồ - Đại dương - Trầm tích đại dương	0,2 2 200 42.000 $330 \cdot 10^6$	$0,03 - 0,3 \text{ mg/m}^3$ $0,2 \text{ mg/kg}$	3.200 10.000
Sinh quyển - Trên cạn - Dưới biển	310 200		

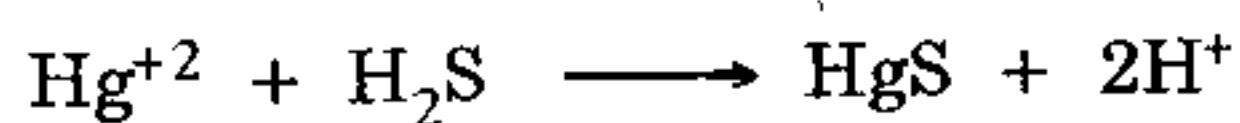
chính xác được. Từ các giá trị đã trình bày có thể nhận thấy, thủy ngân thải ra ở mặt đất lớn hơn ở đại dương và ở vùng trầm tích sâu chứa một lượng lớn hợp chất thủy ngân trong đó.

Trong đại dương, sự phân bố các hợp chất thủy ngân được xác định bởi giá trị pH và pCl, nhưng trội hơn cả là các HgCl_2 , HgCl_3^- , HgCl_2Br^- , $\text{HgCl}_3\text{Br}^{2-}$ và HgCl_4^{2-} .

Quá trình oxy hóa Hg^0 thành Hg^{+2} trong nước nguồn chịu ảnh hưởng của hàm lượng oxy hòa tan trong nước, và nếu như có mặt một số phức chất phù hợp thì rất thuận tiện về mặt nhiệt động. Ngược lại, quá trình khử sinh học của Hg^{+2} có thể dẫn tới khả năng giải phóng thủy ngân dạng hơi từ vỏ Trái Đất. Ngoài ra, hợp chất của Hg^{+2} có thể phản ứng với H_2S tạo thành HgS



Hình V-26. Vòng tuần hoàn thủy ngân trong môi trường 10^3 t/năm
khó hòa tan:

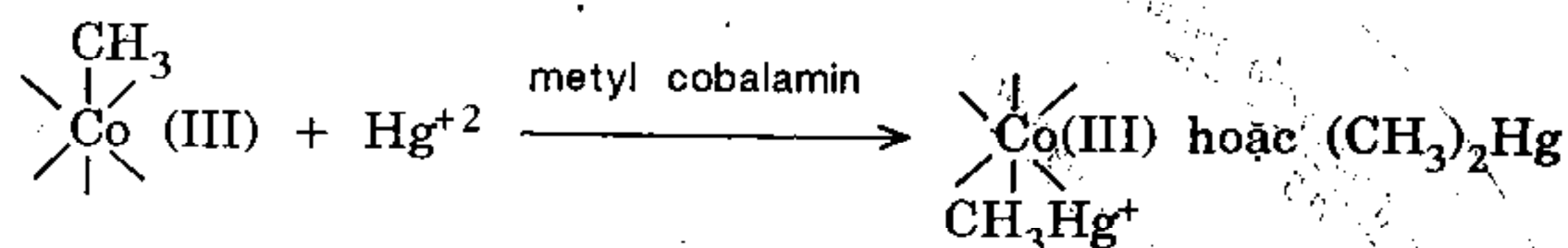


và HgS có thể chuyển hóa lại nhờ quá trình oxy hóa vi sinh của các hợp chất sunfit.

Quá trình metyl hóa sinh học của các hợp chất thủy ngân

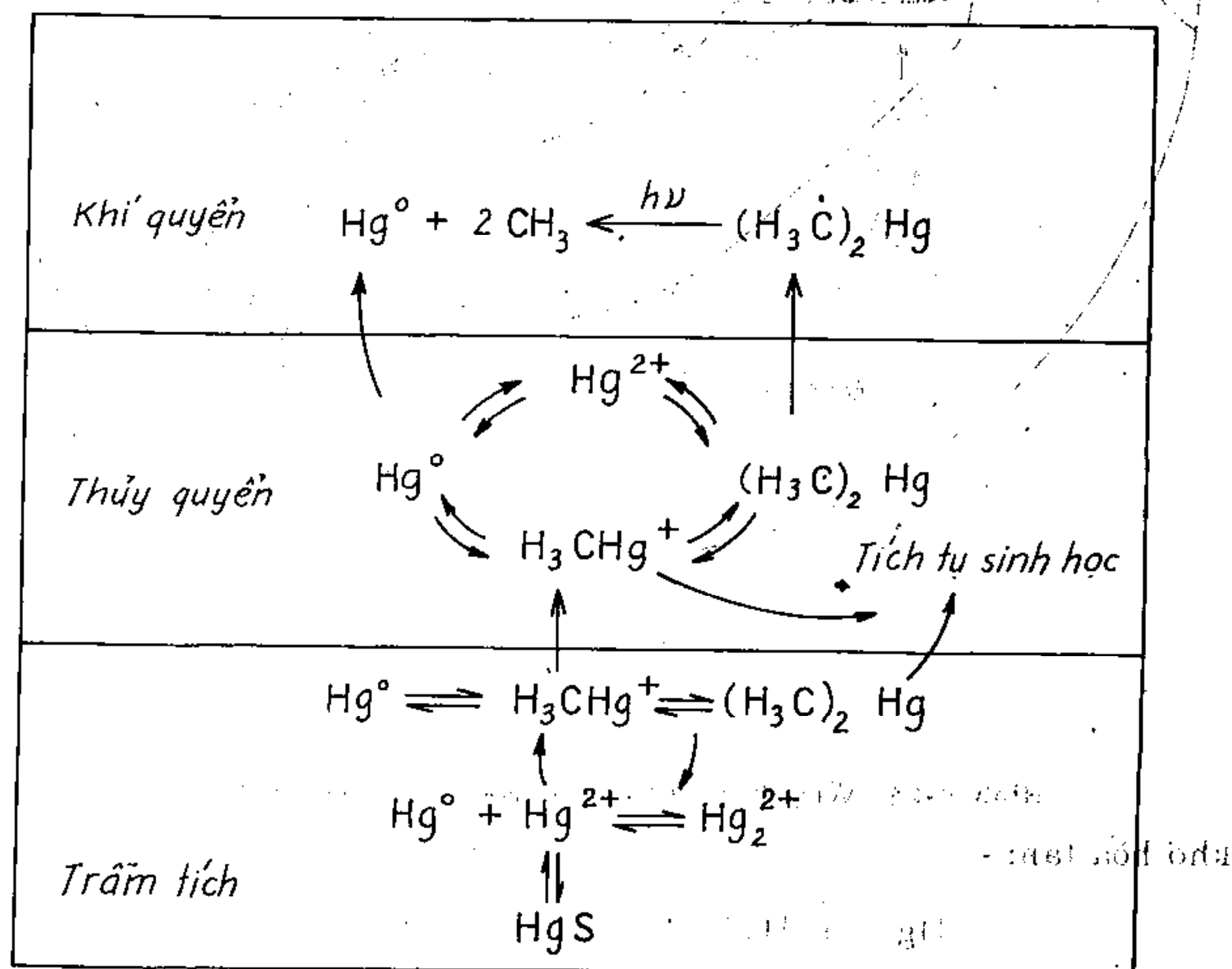
Các phản ứng metyl hóa sinh học của thủy ngân có một ý nghĩa quan trọng đối với tính độc của các hợp chất thủy ngân, vì các dẫn xuất thủy ngân hữu cơ là chất tan trong mỡ và có thể tích tụ nhiều trong các động thực vật

thủy sinh. Quá trình metyl hóa thủy ngân có thể xảy ra liên tiếp dưới những điều kiện yếm khí nhờ các co-enzym chứa Co(III) theo phản ứng:



Vì khuẩn tổng hợp metan sinh ra metyl cobalamin như là chất trung gian trong quá trình tổng hợp. Vì vậy nước và các chất lắng trong quá trình thổi rửa sẽ tạo điều kiện cho quá trình sinh ra metyl thủy ngân.

Một nhóm CH₃ trong liên kết với Co(III) trong enzym được chuyển đổi



Hình V-27. Các phản ứng hóa học và hóa sinh trong vòng tuần hoàn thủy ngân. Trong môi trường axit, tốc độ biến đổi dimetyl thủy ngân thành metyl thủy ngân là chất dễ tan trong nước tăng, đi vào dây chuyền thực phẩm và tích tụ lại trong cơ thể sinh vật. Trong môi trường trung tính hoặc kiềm thì dạng dimetyl thủy

ngân chiếm ưu thế và dễ bay hơi đi vào khí quyển.

Hình V-27 mô tả những phản ứng hóa học và hóa sinh của vòng tuần hoàn thủy ngân.

Qua hình V-27 nhận thấy, các hợp chất thủy ngân Hg^{+2} và Hg nhờ quá trình biến đổi vi sinh đã chuyển hóa thành các metyl thủy ngân là chất tích tụ sinh học. Quá trình metyl hóa liên tiếp sẽ tạo thành dimetyl thủy ngân. Đây là những hợp chất dễ đi vào khí quyển do áp suất hơi riêng phần của chúng khá lớn. Trong khí quyển chúng sẽ tiếp tục biến đổi. Còn hợp chất HgS kết tủa ở lớp trầm tích do quá trình khoáng hóa sẽ là nguyên nhân làm giảm hàm lượng ion Hg^{+2} trong hệ sinh thái nước.

Các hợp chất thủy ngân được ứng dụng rộng rãi trong các ngành kỹ thuật khác nhau (quá trình điện phân, xúc tác, thuốc bảo vệ thực vật...). Tổng sản lượng thủy ngân trên toàn cầu khoảng 10.10^3 tấn/năm.

Dưới đây là bảng về tỷ lệ sử dụng thủy ngân trên toàn cầu, trong các ngành kỹ thuật. Ta thấy thủy ngân sử dụng cho công nghiệp điện phân, kỹ thuật điện tử và thuốc bảo vệ thực vật chiếm ưu thế. Vì vậy, để giảm thiểu lượng thủy ngân đi vào môi trường cần chú ý giảm lượng thủy ngân dùng trong các ngành trên.

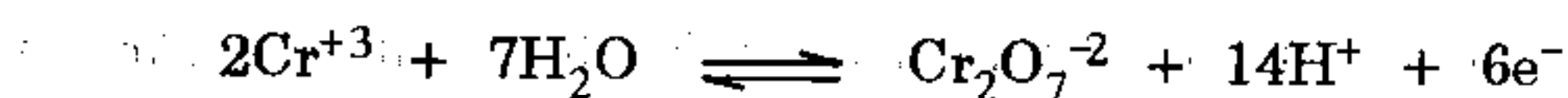
Bảng V-15. Tỷ lệ sử dụng thủy ngân trong một số ngành kỹ thuật

Lĩnh vực	Tỷ lệ sử dụng, %
Điện phân	35
Kỹ thuật điện tử	26
Thuốc bảo vệ thực vật	12
Chế tạo xúc tác	2
Nha khoa	5
Dược phẩm	1
Các lĩnh vực khác	19

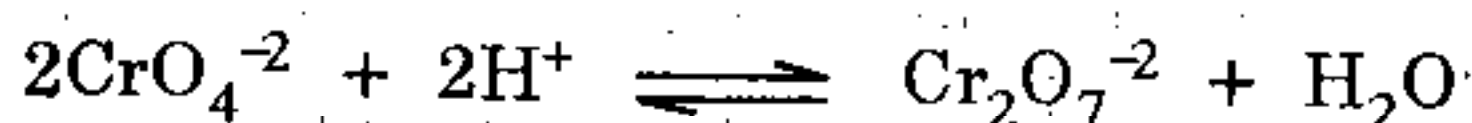
V.6.2.6. Crôm và ảnh hưởng của crôm tới môi trường

Trong địa quyển, crôm tồn tại chủ yếu ở dạng quặng crômít $FeO.Cr_2O_3$. Đây là nguyên liệu để có thể sản xuất crôm kim loại và các hợp kim sắt - crôm. Hợp chất crôm được sử dụng nhiều trong đúc, bột màu, còn crôm kim loại được sử dụng làm chất phủ bề mặt (mạ).

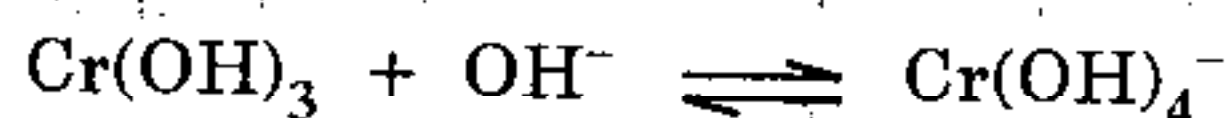
Phản ứng oxy hóa khử của $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+6}$ như sau:



Hợp chất Cr^{+6} là chất oxy hóa mạnh và độc. Nồng độ của chúng trong nước nguồn tự nhiên tương đối thấp vì chúng rất dễ bị khử bởi các chất hữu cơ. Người ta hay sử dụng tính chất này để xác định lượng oxy cần thiết trong mẫu nước. Cr^{+6} tồn tại ở những dạng ion khác nhau dưới những điều kiện cân bằng xác định. Ví dụ:



Hợp chất Cr^{+3} hầu như không độc, thường tồn tại dưới dạng cation Cr^{+3} trong môi trường axit, nhưng trong môi trường kiềm lại tồn tại ở dạng hydroxyt $\text{Cr}(\text{OH})_3$ hoặc $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ với cân bằng sau:



ở nhiệt độ 25°C thì hằng số cân bằng $K = 10^{-2}$.

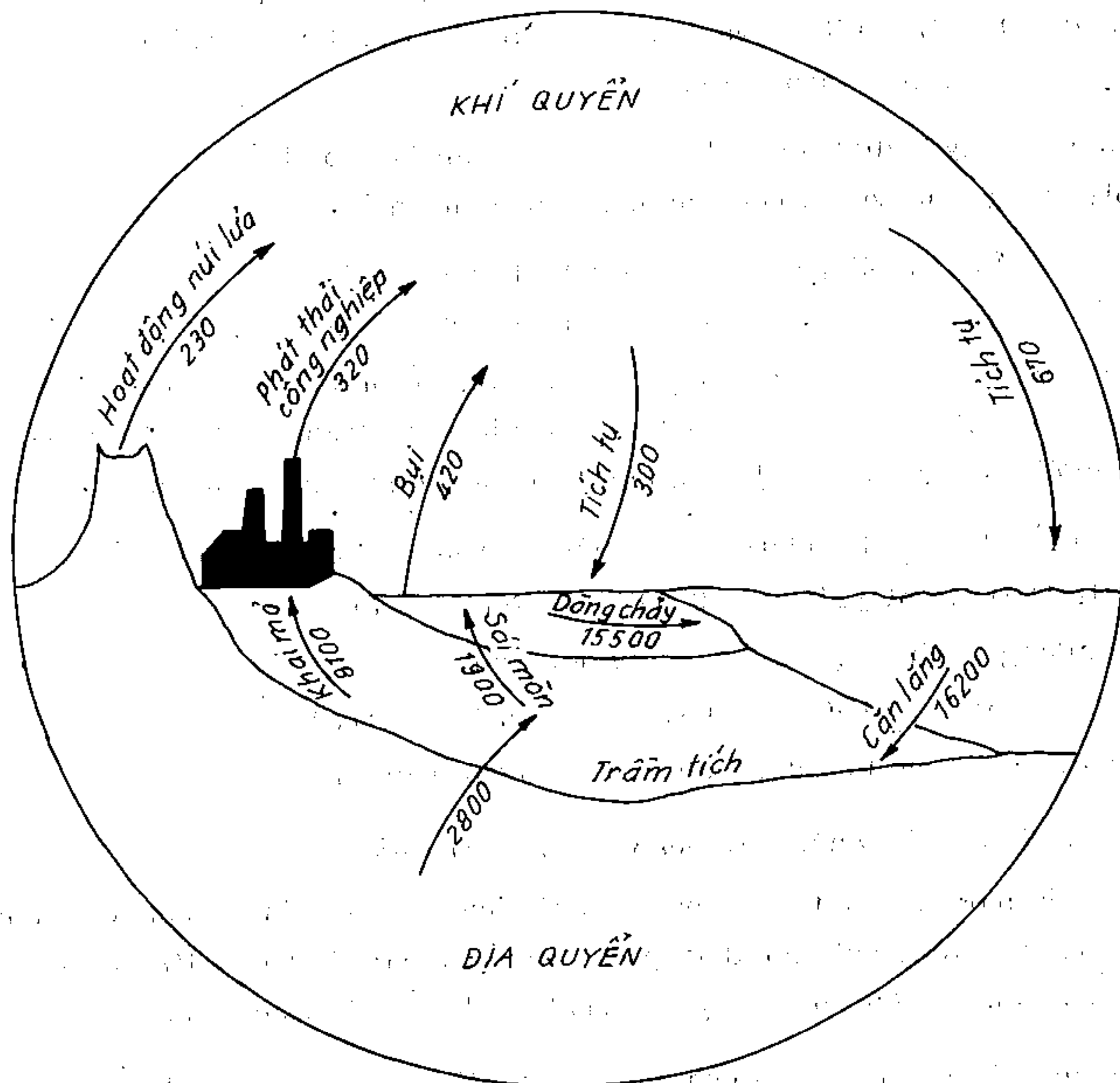
Trong nước tự nhiên, các gốc hydroxyl - crôm là những chất trội hơn cả. Nguồn crôm do hoạt động nhân tạo và tự nhiên (phong hóa) đi vào môi trường khoảng 150.10^3 tấn/năm. Nồng độ crôm trong các thành phần môi trường được trình bày ở bảng V-16.

Bảng V-16. Nồng độ trung bình của crôm trong môi trường

Thành phần môi trường	Nồng độ trung bình
Khí quyển	
- vùng nông thôn, $\mu\text{g}/\text{kg}$	1
- vùng công nghiệp	15
Thủy quyển	
- biển, đại dương, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	200
- sông	1 - 15
Trầm tích, $\mu\text{g}/\text{kg}$	50 - 100

V.6.2.7. Mangan và vòng tuần hoàn của mangan

Mangan là một nguyên tố cần thiết cho sinh vật, trong tự nhiên mangan tồn tại chủ yếu ở dạng đá mangan MnO_2 và dạng hợp chất của Mn^{+2} khó tan (MnCO_3). Hàm lượng mangan trong nước biển và đại dương khá cao (165



Hình V-28. Vòng tuần hoàn của mangan 10^3 t/năm

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ ở lớp bề mặt và $55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ở lớp đáy). Đó là kết quả của quá trình xói mòn và các nham thạch sinh ra do hoạt động của núi lửa.

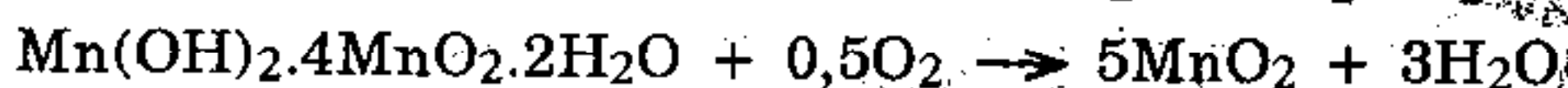
$\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ trong nước biển được hình thành nhờ những hoạt động vi sinh trong các điều kiện oxy hóa yếu nhưng theo thời gian mà chúng tích tụ, người ta đã chứng kiến được những cục mangan hydroxyt tới hàng ngàn gam. Chúng chứa nhân được tạo nên từ đất sét, đá hoặc các vi sắt, trên đó các oxyt Mn^{4+}

hoặc Fe^{3+} được hydrat hóa phát triển, các ion kim loại được thay thế bởi các cation M^{2+} như Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ... Quặng manganknolleu có thể chứa tới 20% Mn, 20% Fe và 1 đến 3% Ni, Co, Cu, điều đó thể hiện trạng thái tích tụ kim loại theo thế năng.

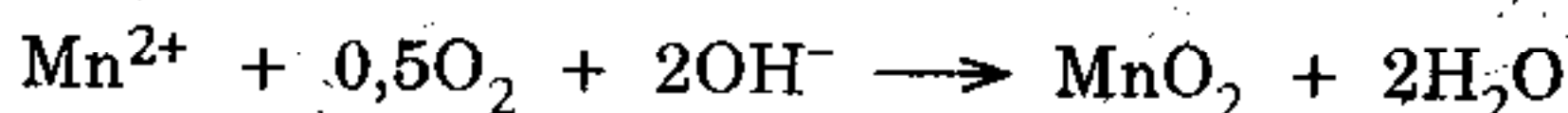
Muối mangan được hình thành do quá trình oxy hóa khử, ở điều kiện pE và pH trung bình sẽ tạo nên các hợp chất mangan Mn^{4+} :



Trong môi trường khử hoặc yếm khí, mangan tồn tại dưới dạng ion Mn^{2+} hydrat hóa. Bậc oxy hóa của chúng do oxy hòa tan trong nước biến ở pH = 8 và dưới tác dụng của vi khuẩn phù hợp với các phương trình sau:



Phương trình tổng cộng có dạng đơn giản sau:



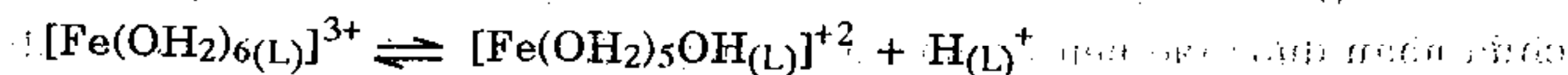
Hình V-25 mô tả vòng tuần hoàn mangan trong môi trường.

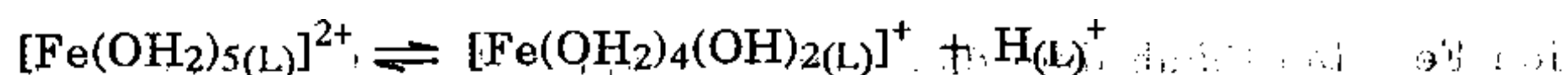
V.6.2.8. Sắt và chuyển hóa của sắt trong môi trường

Sắt là một nguyên tố kim loại rất phổ biến trong tự nhiên, nồng độ trung bình của sắt trong đất vào khoảng 4%, trong vỏ Trái Đất là 4,1%. Sắt trong tự nhiên thường tồn tại ở dạng hợp chất với hóa trị 2 hoặc 3 (Fe^{2+} , Fe^{3+}).

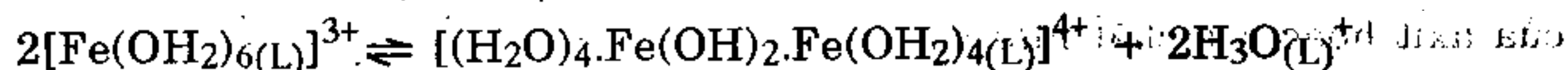
Ở điều kiện pH và pE thích hợp trong môi trường, các hợp chất sắt Fe^{3+} giảm rất rõ rệt, trong khi đó các hợp chất Fe^{2+} do tạo thành liên kết phối trí với các tác nhân vòng (chelate ligand) lại rất bền. Các phức chất sắt và các phản ứng trao đổi phối tử đóng vai trò quan trọng trong quá trình vận chuyển oxy trong các cơ thể sống, cụ thể là trong hồng cầu.

Trong dung dịch nước có độ axit cao, các ion Fe^{3+} hydrat hóa sẽ tạo thành các cation Fe^{3+} mà biểu hiện là các phân tử tạo thành liên kết Fe-O. Sự phân cực hóa của liên kết ion trong phân tử nước sẽ tạo điều kiện cho sự phân hủy các proton, dẫn đến cân bằng phân ly sau:





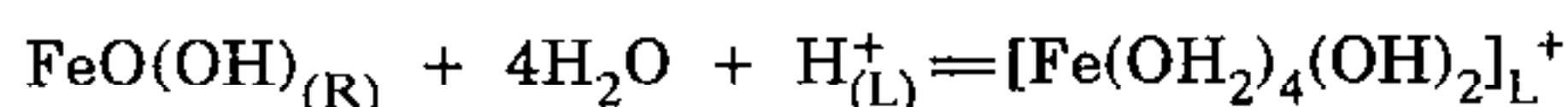
Cation sắt (III) có thể tham gia quá trình oxy hóa:



Phản ứng trên rất phức tạp và là nguyên nhân gây nên quá trình khử proton hóa và khử hydrat hóa, dẫn đến hình thành cấu trúc oligo mà thành phần của nó phụ thuộc vào giá trị pH và hàm lượng sắt trong dung dịch. Một liên kết dưới dạng dung dịch hydroxyt Fe^{3+} với độ polyme hóa cao xuất hiện như một sản phẩm cuối cùng. Dạng $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mô tả thành phần về mặt gần đúng vì hệ số tỷ lệ của các kết tủa mới luôn luôn dao động. Trong quá trình lão hóa, các $\text{FeO}(\text{OH})$ tạo thành các polyme với cầu hydro và oxo. Trong khi quá trình thủy phân lại tiến hành qua các bậc trung gian có tính keo, có thể bền qua các phối tử hữu cơ (axit humic). Người ta cho rằng, vòng tuần hoàn của Fe qua sông ra biển với lượng 10^3 triệu tấn/năm, trong đó trên 95% ở dạng keo phân tán với đặc tính hấp phụ.

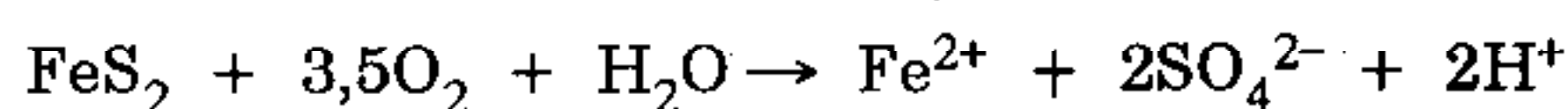
Độ hòa tan của $\text{Fe}(\text{OH})_3$ thấp hơn nhiều so với $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Tương tự như vậy với các loại muối sắt, ví dụ photphat Fe ở điều kiện yếm khí trong nước ngầm, lớp cận lắng và đất đều có xu hướng chuyển hóa rất nhanh thành các ion sắt hoặc tạo nên những anion kết tủa qua $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Ngược lại, trong hệ thống bão hòa oxy thì nồng độ ion Fe^{2+} rất nhỏ.

Trong nước tự nhiên, nồng độ Fe^{3+} nói chung không cao. Đối với phản ứng:



với $K = 10^{-2,35}$, nồng độ ion Fe^{3+} trong nước biển (pH = 8,1) không lớn hơn $3 \cdot 10^{-11}$ mol/l. Tiếp theo quá trình tạo phức do các phối tử hữu cơ và xu hướng tạo keo thì hàm lượng Fe thực tế có thể từ 10^{-6} đến 10^{-8} mol/l.

Phạm vi tồn tại liên kết Fe^{2+} là khu vực phạm vi có tính khử của vỏ Trái Đất, nơi chứa một lượng đáng kể FeS_2 . Trong quá trình phân hủy của FeS_2 hoặc của các nguồn nhiên liệu hóa thạch có chứa FeS_2 sẽ xảy ra phản ứng sau với sự có mặt của oxy và nước:



Ion Fe^{2+} tạo thành dưới điều kiện hiếu khí sẽ biến đổi thành ion Fe^{3+} . Sự có mặt của ion Fe^{2+} trong nước tự nhiên rất có ý nghĩa đối với sự có mặt của axit hoặc các chất hữu cơ.

Sắt là một kim loại có ứng dụng rộng rãi trong đời sống con người. Hàng năm cả thế giới sản xuất tới 1000 triệu tấn thép thô. Tỷ lệ sắt trong khí quyển rất thấp, nồng độ trung bình của sắt trong khí quyển vào khoảng 2 đến 50 nanagam/ m^3 .

PHẦN PHỤ LỤC

Phụ lục I. Bảng phân loại - tuần hoàn các nguyên tố

Các nguyên tố cần thiết

* Nguyên tố phóng xạ

+ Nguyên tố độc

1 H 1,00797	2 He 4,0026																		
3 Li 6,939	4 Be 9,0122	5 B 10,811	6 C 12,011	7 N 14,006	8 O 15,9994	9 F 18,998	10 Ne 20,183												
11 Na 22,9898	12 Mg 24,312	13 Al 26,9815	14 Si 28,086	15 P 30,97	16 S 32,064	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948												
19 K 39,102	20 Ca 40,08	21 Sc 44,956	22 Ti 47,90	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,938	26 Fe 55,847	27 Co 58,933	28 Ni 58,71	29 Cu 63,54	30 Zn 65,37	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,922	34 Se 78,96	35 Br 79,909	36 Kr 83,80		
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,903	40 Zr 91,22	41 Nb 92,906	42 Mo 95,94	43 Tc 98	44 Ru 101,07	45 Rh 102,90	46 Pd 106,04	47 Ag 107,87	48 Cd 112,40	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,752	52 Te 127,65	53 I 126,909	54 Xe 131,30		
55 Cs 132,905	56 Ba 137,34	57 La 138,91	58 Ce 140,12	59 Pr 140,907	60 Nd 144,24	61 Pm 147	62 Sm 150,35	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,92	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97			
87 Fr 223	88 Ra 226	89 Ac 227	90 Th 232,038	91 Pa 231	92 U 238,03	93 Np 237	94 Pu 242	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 249	99 Es 254	100 Fm 255	101 Md 256	102 No 254	103 Lr 257			



Các nguyên tố cần thiết

* Nguyên tố phóng xạ

+ Nguyên tố độc

PHỤ LỤC 2. MỘT SỐ TIÊU CHUẨN MÔI TRƯỜNG CỦA VIỆT NAM

**Bảng 1. TCVN 5937-1995. Chất lượng không khí.
Tiêu chuẩn chất lượng không khí xung quanh**

1. Phạm vi áp dụng

1. Tiêu chuẩn này quy định giá trị giới hạn các thông số cơ bản (bao gồm bụi lơ lửng, CO, NO₂, SO₂, O₃ và chì) trong không khí xung quanh.
2. Tiêu chuẩn này áp dụng để đánh giá mức chất lượng không khí xung quanh và giám sát tình trạng ô nhiễm không khí.

2. Giá trị giới hạn

Giá trị giới hạn các thông số cơ bản trong không khí xung quanh (mg/m³) cho trong bảng sau đây:

TT	Thông số	Trung bình 1 giờ	Trung bình 8 giờ	Trung bình 24 giờ
1	CO	40	10	5
2	NO ₂	0,4	-	0,1
3	SO ₂	0,5	-	0,3
4	Pb	-	-	0,005
	O ₃	0,2	-	0,06
6	Bụi lơ lửng	0,3	-	0,2

Ghi chú: Phương pháp lấy mẫu, phân tích, tính toán xác định các thông số cụ thể được quy định trong các TCVN tương ứng.

Bảng 2. TCVN 5938 - 1995. Chất lượng không khí. Nồng độ tối đa cho phép của một số chất độc hại trong không khí xung quanh

1. Phạm vi áp dụng

1. Tiêu chuẩn này quy định nồng độ tối đa cho phép của một số chất độc hại trong không khí xung quanh bao gồm các chất vô cơ, hữu cơ... sinh ra do các hoạt động kinh tế của con người.
2. Tiêu chuẩn này áp dụng để đánh giá mức chất lượng không khí và giám sát tình trạng ô nhiễm không khí xung quanh.
3. Tiêu chuẩn này không áp dụng đối với không khí trong phạm vi các

cơ sở sản xuất công nghiệp.

2. Giá trị giới hạn

Nồng độ tối đa cho phép của một số chất độc hại trong không khí xung quanh (mg/m^3) cho trong bảng sau đây:

TT	Tên chất	Công thức hóa học	Trung bình ngày đêm	1 lần tối đa
1	Acrylonitril	CH_2CHCN	0,2	-
2	Amoniac	NH_3	0,2	0,2
3	Anilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	0,03	0,05
4	Vanadi oxit	V_2O_5	0,002	0,05
5	Asen (hợp chất vô cơ tính theo As)	As	0,003	-
6	Asin (asen hydrua)	AsH_3	0,002	-
7	Axit axetic	CH_3COOH	0,06	0,2
8	Axit clohydric	HCl	0,06	-
9	Axit nitric	HNO_3	0,15	0,4
10	Axit sulfuric	H_2SO_4	0,1	0,3
11	Benzen	C_6H_6	0,1	1,5
12	Bụi chứa SiO_2 :			
	- Dianas 85 - 90% SiO_2		0,05	0,15
	- Gạch chịu lửa 50% SiO_2		0,1	0,3
	- Ximăng 10% SiO_2		0,1	0,3
	- Dolomit 8% SiO_2		0,15	0,5
13	Bụi chứa amiăng		không	không
14	Cadimi (khối gồm oxit và kim loại) theo Cd	Cd	0,001	0,003
15	Cacbon disunfua	CS_2	0,005	0,03
16	Cacbon tetraclohua	CCl_4	2	4
17	Clorofom	CHCl_3	0,02	-
18	Chì tetraetyl	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	không	0,005
19	Clo	Cl_2	0,03	0,1
20	Benzidin	$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	không	không
21	Crom kim loại và hợp chất	Cr	0,0015	0,0015
22	1,2 - dicloetan	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	1	3
23	DDT	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$	0,5	-
24	Hydroflorua	HF	0,005	0,02
25	Fomandehyt	HCHO	0,012	0,012

Tiếp theo ...

26	Hydro sunfua	H ₂ S	0,008	0,008
27	Hydro xyanua	HCN	0,01	-
28	Mangan và hợp chất (tính theo MnO ₂)	MnMnO ₂	0,01	-
29	Niken (kim loại và hợp chất)	Ni	0,001	-
30	Naphta (dầu mỏ nhẹ)	-	4	-
31	Phenol	C ₆ H ₅ OH	0,01	0,01
32	Styren	C ₆ H ₅ CHCH ₂	0,003	0,003
33	Toluen	C ₆ H ₅ CH ₃	0,6	0,6
34	Tricloetylen	CHCl:CCl ₂	1	4
35	Thủy ngân (kim loại và hợp chất)	Hg	0,0003	-
36	Clorua vinyl	CH ₂ :CHCl	-	13
37	Xăng	-	1,5	5,0
38	Tetracloetylen	C ₂ Cl ₄	0,1	-

Ghi chú: Phương pháp lấy mẫu, phân tích, tính toán xác định từng thông số cụ thể được quy định trong các TCVN tương ứng

Bảng 3. TCVN 5939 - 1995. Chất lượng không khí.
Tiêu chuẩn khí thải công nghiệp đối với bụi và các chất vô cơ

1. Phạm vi áp dụng

1. Tiêu chuẩn này quy định nồng độ tối đa của các chất vô cơ và bụi trong khí thải công nghiệp (tính bằng mg/m³ khí thải) khi thải vào không khí xung quanh.

Khí thải công nghiệp nói trong tiêu chuẩn này là khí và khí có chứa bụi do các quá trình sản xuất, kinh doanh, dịch vụ và các hoạt động khác tạo ra.

2. Tiêu chuẩn này áp dụng để kiểm soát nồng độ các chất vô cơ và bụi trong thành phần khí thải công nghiệp trước khi thải vào không khí xung quanh

2. Giá trị giới hạn

1. Danh mục và giá trị giới hạn nồng độ của các chất vô cơ và bụi trong khí thải công nghiệp khi xả vào khí quyển phải phù hợp với quy định trong bảng sau đây.

2. Giá trị giới hạn ở cột A áp dụng cho các cơ sở đang hoạt động. Giá trị

giới hạn ở cột B áp dụng cho tất cả các cơ sở kể từ ngày cơ quan quản lý môi trường qui định.

3. Đối với khí thải của một số hoạt động sản xuất, kinh doanh, dịch vụ đặc thù, khí thải vào khí quyển phải theo quy định ở các tiêu chuẩn riêng.

Giới hạn tối đa cho phép của bụi và các chất vô cơ trong khí thải công nghiệp (mg/m^3)

TT	Thông số	Giá trị giới hạn	
		A	B
1	Bụi khô: - Nấu kim loại - Bê tông nhựa - Xi măng - Các nguồn khác	400 500 400 600	200 200 100 400
2	Bụi: - Chứa silic - Chứa amiăng	100 không	50 không
3	Antimon	40	25
4	Asen	30	10
5	Cadimi	20	1
6	Chì	30	10
7	Đồng	150	20
8	Kẽm	150	30
9	Clo	250	20
10	HCl	500	200
11	Flo, axit HF (các nguồn)	100	10
12	H_2S	6	2
13	CO	1500	500
14	SO_2	1500	500
15	NO_x (các nguồn)	2500	1000
16	NO_x (cơ sở sản xuất axit)	4000	1000
17	H_2SO_4 (các nguồn)	300	35
18	HNO_3	2000	70
19	Amoniac	300	100

Ghi chú: Phương pháp lấy mẫu, phân tích, tính toán, xác định từng thông số cụ thể được quy định trong các TCVN tương ứng

Bảng 5. TCVN 5940-1995. Chất lượng không khí. Tiêu chuẩn khí thải công nghiệp đối với các chất hữu cơ

1. Phạm vi áp dụng

1. Tiêu chuẩn này quy định nồng độ tối đa của các chất hữu cơ trong khí thải công nghiệp (tính bằng mg/m^3 khí thải) khi thải vào không khí xung quanh. Khí thải công nghiệp nói trong tiêu chuẩn này là do các quá trình sản xuất, kinh doanh, dịch vụ và các hoạt động khác tạo ra.
2. Tiêu chuẩn này dùng để kiểm soát nồng độ các chất hữu cơ trong thành phần khí thải công nghiệp khi xả vào không khí xung quanh.

2. Giá trị giới hạn

1. Tên, công thức hóa học và giá trị giới hạn nồng độ các chất hữu cơ trong khí thải công nghiệp khi xả vào khí quyển phải phù hợp với quy định trong bảng sau đây.
2. Đối với khí thải của một số hoạt động sản xuất, kinh doanh, dịch vụ đặc thù, khí thải vào khí quyển phải theo quy định ở các tiêu chuẩn riêng.

Giới hạn tối đa cho phép các chất hữu cơ vào không khí (mg/m^3)

TT	Tên	Công thức hóa học	Giới hạn tối đa
1	Axeton	CH_3COCH_3	2400
2	Axetylen tetrabromua	$\text{CHBr}_2\text{CHBr}_2$	14
3	Axetandehyt	CH_3CHO	270
4	Acrolein	$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	12
5	Amylaxetat	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	525
6	Anilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	19
7	Anhydrit axetic	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	360
8	Benzidin	$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	không
9	Benzen	C_6H_6	80
10	Benzyl clorua	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	5
11	Butadien	C_4H_6	2200
12	Butan	C_4H_{10}	2350
13	Butyl axetat	$\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$	950
14	n-butanol	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	300
15	Butylamin	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	15

Tiếp theo...

16	Creson (<i>o, m, p</i>)	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	22
17	Clobenzen	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	350
18	Clorofom	CHCl_3	240
19	β -cloropren	$\text{CH}_2\text{CClCH:CH}_2$	90
20	Clopixin	CCl_3NO_2	0,7
21	Cyclohexan	C_6H_{12}	1300
22	Cyclohexanol	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	410
23	Cyclohexanon	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	400
24	Cyclohexen	C_6H_{10}	1350
25	Dietylamin	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	75
26	Diflodibrommetan	CF_2Br_2	860
27	<i>O</i> -diclobenzen	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	300
28	1,1 - dicloetan	CHCl_2CH_3	400
29	1,2- dicloetylen	ClCH:CHCl	790
30	1,2 - diclodiflometan	CCl_2F_2	4950
31	Dioxan	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	360
32	Dimetylânilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	25
33	Dicloetyl ete	$(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	90
34	Dimetylfomamit	$(\text{CH}_3)_2\text{NOCH}$	60
35	Dimetylsunfat	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	0,5
36	Dimetylhydrazin	$(\text{NH}_3)_2\text{NNH}_2$	1
37	Dinitrobenzen (<i>o, m, p</i>)	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$	1
38	Etyl axetat	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	1400
39	Etyl amin	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	45
40	Etyl benzen	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	870
41	Etyl bromua	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	890
42	Etylen diamin	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	30
43	Etylen dibromua	CHBr:CHBr	190
44	Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1900
45	Etyl acrylat	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	100
46	Etylen clohydrin	$\text{OICH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	16
47	Etylen oxit	$(\text{CH}_2)_2\text{O}$	20
48	Ete etyl	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	1200
49	Etyl clorua	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	2600
50	Etyl silicat	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SiO}_4$	850
51	Etanolamin	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	45
52	Fufural	$\text{C}_4\text{H}_3\text{OCHO}$	20
53	Fomandehyt	HCHO	6
54	Fufuryl	$\text{C}_4\text{H}_3\text{OCH}_2\text{OH}$	120

Tiếp theo ...

55	Flotriclometan	CCl_3F	5600
56	" - heptan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	2000
57	" - hexan	C_6H_{14}	450
58	Isopropylamin	$(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$	12
59	Isobutanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	360
60	Metyl axetat	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$	610
61	Metyl acrylat	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	35
62	Metanol	CH_3OH	260
63	Metyl axetylen	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	1650
64	Metyl bromua	CH_3Br	80
65	Metyl cyclohexan	C_7H_{14}	2000
66	Metyl cyclohexanol	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OH}$	470
67	Metyl cyclohexanon	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_9\text{CO}$	460
68	Metyl clorua (clometan)	CH_3Cl	210
69	Metylen clorua	CH_2Cl_2	1750
70	Metyl clorofom (tricloetan)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	2700
71	Monometylanilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$	9
72	Metanolamin	HOCH_2NH_2	31
73	Naphtalen	C_{10}H_8	150
74	Nitrobenzen	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	5
75	Nitroetan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	310
76	Nitroglyxerin	$\text{CH}_2\text{NO}_3\text{CHNO}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$	5
77	Nitrometan	CH_3NO_2	250
78	2 - nitropropan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$	1800
79	Nitrotoluen	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	30
80	Octan	C_8H_{18}	2850
81	Pentan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	2950
82	Pentanol	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	700
83	Phenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	19
84	Phenylhydrazin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$	22
85	Tetracloetylen	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	670
86	Propanol (rượu propylic)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	980
87	Proxyl axetat	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OOCCH}_3$	840
88	Propylen diclorua	$\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	350
89	Proxylen oxit	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	240
90	Proxylen ete	$\text{C}_3\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_5$	2100

Tiếp theo...

91	Pyridin	C_5H_5N	30
92	Pyren	$C_{16}H_{10}$	15
93	Quinon	$C_6H_4(OH)_2$	0,4
94	Styren	$C_6H_5CH:CH_2$	420
95	Tetrahydrofuran	C_4H_8O	590
96	1,1,2,2 - tetracloetan	$CHCl_2CHCl_2$	35
97	Tetraclometan (cacbon tetraclohua)	CCl_4	65
98	Toluen	$C_6H_5CH_3$	750
99	Tetranitrometan	$C(NO_2)_4$	8
100	Toluidin	$CH_3C_6H_4NH_2$	22
101	Toluen - 2,4 - diizoxyanat	$CH_3C_6H_3(NCO)_2$	0,7
102	Trietylamin	$(C_2H_5)_3N$	100
103	1,1,2 - tricloetan	$CHCl_2CH_2Cl$	1080
104	Tricloetylen	$ClCH:CCl_2$	110
105	Triflo brommetan	$CBrF_3$	6100
106	Xylen (o^- , m^- , p^-)	$C_6H_4(CH_3)_2$	870
107	Xylidin	$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$	50
108	Vinylclorua	$CH_2:CHCl$	150
109	Vinyltoluen	$CH_2:CHC_6H_4CH_3$	480

Ghi chú: Phương pháp lấy mẫu, phân tích, tính toán xác định từng thông số cụ thể được quy định trong các TCVN tương ứng.

Bảng 6. Giá trị giới hạn cho phép của các thông số và nồng độ các chất ô nhiễm trong nước mặt - TCVN 5942 - 1995

TT	Thông số	Đơn vị	Giá trị giới hạn	
			A	B
1	pH	-	6 - 8,5	5,5 - 9
2	BOD ₅ (20°C)	mg/l	< 4	< 25
3	COD	mg/l	> 10	> 35
4	Oxy hòa tan	mg/l	≥ 6	≥ 2
5	Chất rắn lơ lửng	mg/l	20	80
6	Asen	mg/l	0,05	0,1
7	Bari	mg/l	1	4
8	Cadimi	mg/l	0,01	0,02
9	Chì	mg/l	0,05	0,1
10	Crom (VI)	mg/l	0,05	0,05
11	Crom (III)	mg/l	0,1	1
12	Đồng	mg/l	0,1	1
13	Kẽm	mg/l	1	2
14	Mangan	mg/l	0,1	0,8
15	Niken	mg/l	0,1	1
16	Sắt	mg/l	1	2
17	Thủy ngân	mg/l	0,001	0,002
18	Thiếc	mg/l	1	2
19	Amoniac (tính theo N)	mg/l	0,05	1
20	Florua	mg/l	1	15
21	Nitrat (tính theo N)	mg/l	10	15
22	Nitrit (tính theo N)	mg/l	0,01	0,05
23	Xianua	mg/l	0,01	0,05
24	Phenol (tổng số)	mg/l	0,001	0,02
25	Dầu, mỡ	mg/l	không	0,3
26	Chất tẩy rửa	mg/l	0,5	0,5
27	Coliform	MPN/100 ml	5000	10000
28	Tổng hóa chất bảo vệ thực vật (trừ DDT)	mg/l	0,15	0,15
29	DDT	mg/l	0,01	0,01
30	Tổng hoạt độ phóng xạ α	Bq/l	0,1	0,1
31	Tổng hoạt độ phóng xạ β	Bq/l	1,0	1,0

- Cột A áp dụng đối với nước mặt có thể dùng làm nguồn nước cấp sinh hoạt, nhưng phải qua quá trình xử lý theo qui định.

- Cột B áp dụng đối với nước mặt dùng cho các mục đích khác. Nước dùng cho nông nghiệp và nuôi trồng thủy sản có quy định riêng.

Bảng 7. Giá trị giới hạn cho phép của các thông số và nồng độ các chất ô nhiễm trong nước biển ven bờ - TCVN 5943-1995

TT	Thông số	Đơn vị	Giá trị giới hạn		
			Bãi tắm	Nuôi thủy sản	Các nơi khác
1	Nhiệt độ	°C	30	-	-
2	Mùi		không khó chịu	-	-
3	pH		6,5 đến 8,5	6,5 đến 8,5	6,5 đến 8,5
4	Oxy hòa tan	mg/l	≥ 4	> 5	> 4
5	BOD ₅ (20°C)	mg/l	< 20	< 10	< 20
6	Chất rắn lơ lửng	mg/l	25	50	200
7	Arsen	mg/l	0,05	0,01	0,05
8	Amoniac (tính theo N)	mg/l	0,1	0,5	0,5
9	Cadimi	mg/l	0,005	0,005	0,01
10	Chì	mg/l	0,1	0,05	0,1
11	Crom (VI)	mg/l	0,05	0,05	0,05
12	Crom (III)	mg/l	0,1	0,1	0,2
13	Clo	mg/l	-	0,01	-
14	Đồng	mg/l	0,02	0,01	0,02
15	Florua	mg/l	15	1,5	1,5
16	Kẽm	mg/l	0,1	0,01	0,1
17	Mangan	mg/l	0,1	0,1	0,1
18	Sắt	mg/l	0,1	0,1	0,3
19	Thủy ngân	mg/l	0,005	0,005	0,01
20	Sunfua	mg/l	0,01	0,005	0,01
21	Xyanua	mg/l	0,01	0,01	0,02
22	Phenol (tổng số)	mg/l	0,001	0,001	0,002
23	Váng dầu mỡ	mg/l	không	không	0,3
24	Nhũ dầu mỡ	mg/l	2	1	5
25	Tổng hóa chất bảo vệ thực vật	mg/l	0,05	0,01	0,05
26	Coliform	MPN/100 ml	1000	1000	1000

Bảng 8. Giá trị giới hạn cho phép của các thông số và nồng độ các chất ô nhiễm trong nước ngầm. TCVN 5944-1995

TT	Thông số	Đơn vị	Giá trị giới hạn
1	pH		6,5 đến 8,5
2	Màu	Pt-Co	5 đến 50
3	Độ cứng (tính theo CaCO_3)	mg/l	300 đến 500
4	Chất rắn (tổng số)	mg/l	750 đến 1500
5	Arsen	mg/l	0,05
6	Cadimi	mg/l	0,01
7	Clorua	mg/l	200 đến 600
8	Chì	mg/l	0,05
9	Crom (VI)	mg/l	0,05
10	Xyanua	mg/l	0,01
11	Đồng	mg/l	1,0
12	Florua	mg/l	1,0
13	Kẽm	mg/l	5,0
14	Mangan	mg/l	0,1 đến 0,5
15	Nitrat	mg/l	45
16	Phenol	mg/l	0,001
17	Sắt	mg/l	1 đến 5
18	Sunfat	mg/l	200 đến 400
19	Thủy ngân	mg/l	0,001
20	Selen	mg/l	0,01
21	Fecal Coli	MPN/100 ml	không
22	Coliform	MPN/100 ml	3

Bảng 9. Nước thải công nghiệp. Giá trị giới hạn các thông số và nồng độ chất ô nhiễm. TCVN 5945-1995

TT	Thông số	Đơn vị	Giá trị giới hạn		
			A	B	C
1	Nhiệt độ	°C	40	40	45
2	pH		6-9	5,5-9	5-9
3	BOD ₅ (20°C)	mg/l	20	50	100
4	COD	mg/l	50	100	400
5	Chất rắn lơ lửng	mg/l	50	100	200
6	Arsen	mg/l	0,05	0,1	0,5
7	Cadimi	mg/l	0,01	0,02	0,5
8	Chì	mg/l	0,1	0,5	1
9	Clo dư	mg/l	1	2	2
10	Crom (VI)	mg/l	0,05	0,1	0,5
11	Crom (III)	mg/l	0,2	1	2
12	Dầu mỡ khoáng	mg/l	KPHD	1	5
13	Dầu động thực vật	mg/l	5	10	30
14	Đồng	mg/l	0,2	1	5
15	Kẽm	mg/l	1	2	5
16	Mangan	mg/l	0,2	1	5
17	Niken	mg/l	0,2	1	2
18	Photpho hữu cơ	mg/l	0,2	0,5	1
19	Photpho (tổng số)	mg/l	4	6	8
20	Sắt	mg/l	4	5	10
21	Tetracloetylen	mg/l	0,02	0,1	0,1
22	Thiếc	mg/l	0,2	1	5
23	Thủy ngân	mg/l	0,005	0,005	0,01
24	Tổng nitơ	mg/l	30	60	60
25	Triclobetylen	mg/l	0,05	0,3	0,3
26	Amoniac (tính theo N)	mg/l	0,1	1	10
27	Florua	mg/l	1	2	5
28	Phenol	mg/l	0,001	0,05	1
29	Sulfua	mg/l	0,2	0,5	1
30	Xyanua	mg/l	0,05	0,1	0,2
31	Coliform	MPN/100ml	5000	10000	-
32	Tổng hoạt độ phóng xạ α	Bq/l	0,1	0,1	-
33	Tổng hoạt độ phóng xạ β	Bq/l	10	10	-

Ghi chú:

KPHD: Không phát hiện được

≤ Giá trị qui định của cột A có thể thải vào nước được dùng làm nguồn cấp nước sinh hoạt

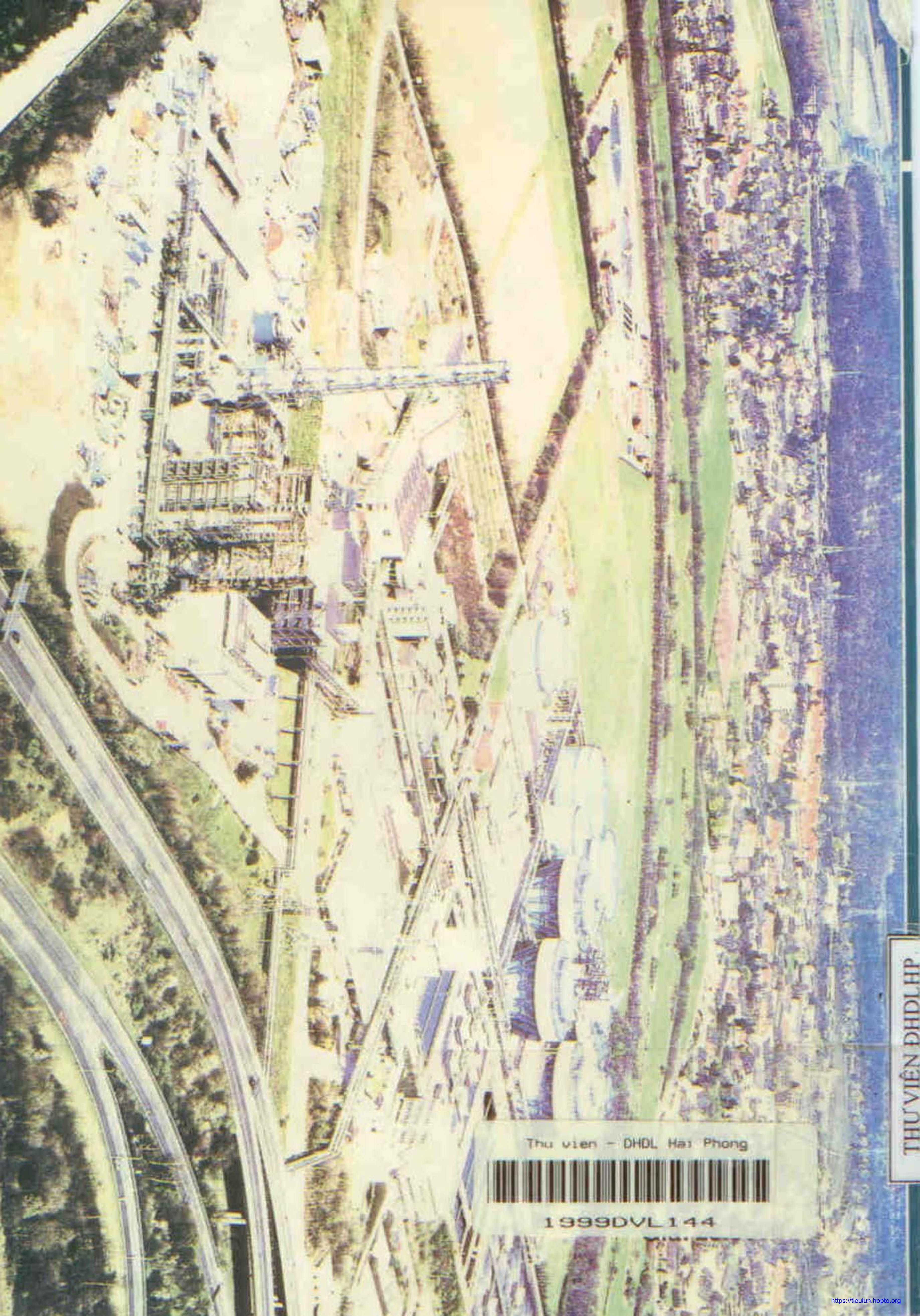
≤ Giá trị qui định trong cột B chỉ được thải vào nước dùng cho giao thông thủy, tưới tiêu, bơi lội, thủy sản, trồng trọt.

B ≤ X < C Đổ vào nơi qui định

> C Không được phép đổ vào nơi qui định

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Stanley E. Manathan *Fundamentals of Environmental Chemistry*, Lewis Publishers London - Tokyo, 1993
2. Rolf Kümmel; Sandor Papp *Umwelt Chemie, eine Einführung*. Deutsche Verlag für Grundstoffindustrie, 1990.
3. Goldberg E. O. *Atmospheric Chemistry*, Springer Verlag - Berlin, Heidelberg, New York, 1992.
4. Hutzinger O. (Ed.) *The Handbook of Environmental Chemistry*. Vol. 1-4. Berlin Heidelberg - New York - Springer Verlag, 1980 - 1985.
5. Gunter Baumbach *Luftreinhaltung 3*. Springer Verlag - Berlin, Heidelberg, 1994.
6. Morel F. M. M *Principles of Aquatic Chemistry* New York, Wiley - Interscience, 1983.
7. Phạm Ngọc Đăng, *Môi trường không khí*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội - 1997
8. Andreas Heintz, Guido A. Reinhardt *Chemie und Umwelt* Der Verlag Vieweg Aktualisierte und erweiterte Auflage, 1996.
9. Anil Kumar De *Environmental Chemistry*. Second Edition. Wiley Eastern Limited, 1989.
10. Recnbotle H; Krauss G. J. *Entstehung und Molekulare Evolution des Lebens*. Gustav Fische Verlag, 1992.
11. John H. Seinfeld. *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. John Wiley & Sons Inc. New York, 1989.
12. Claus Bliefert. *Umweltchemie*. Zweite, erweiterte Auflage WILEY - VCH weinheim - New York, 1997.
13. *Tổng luận khoa học - kỹ thuật - kinh tế*. Hà Nội, 1997.
14. *Hội thảo quốc tế về đánh giá tác động lâu dài của chiến tranh hóa học ở Việt Nam*, 1983.
15. Các bài tiểu luận về Hóa học môi trường của các học viên cao học khóa 97, khóa 98 - Công nghệ Môi trường. DHBK Hà Nội do PGS. PTS Đặng Kim Chi hướng dẫn.
16. *Cứu lấy Trái Đất - Chiến lược cho cuộc sống bền vững*, Nhà xuất bản KHKT Hà Nội, 1993.



THƯ VIỆN ĐHDLHP

Thư viện - ĐHDL Hải Phòng



1999DVL144